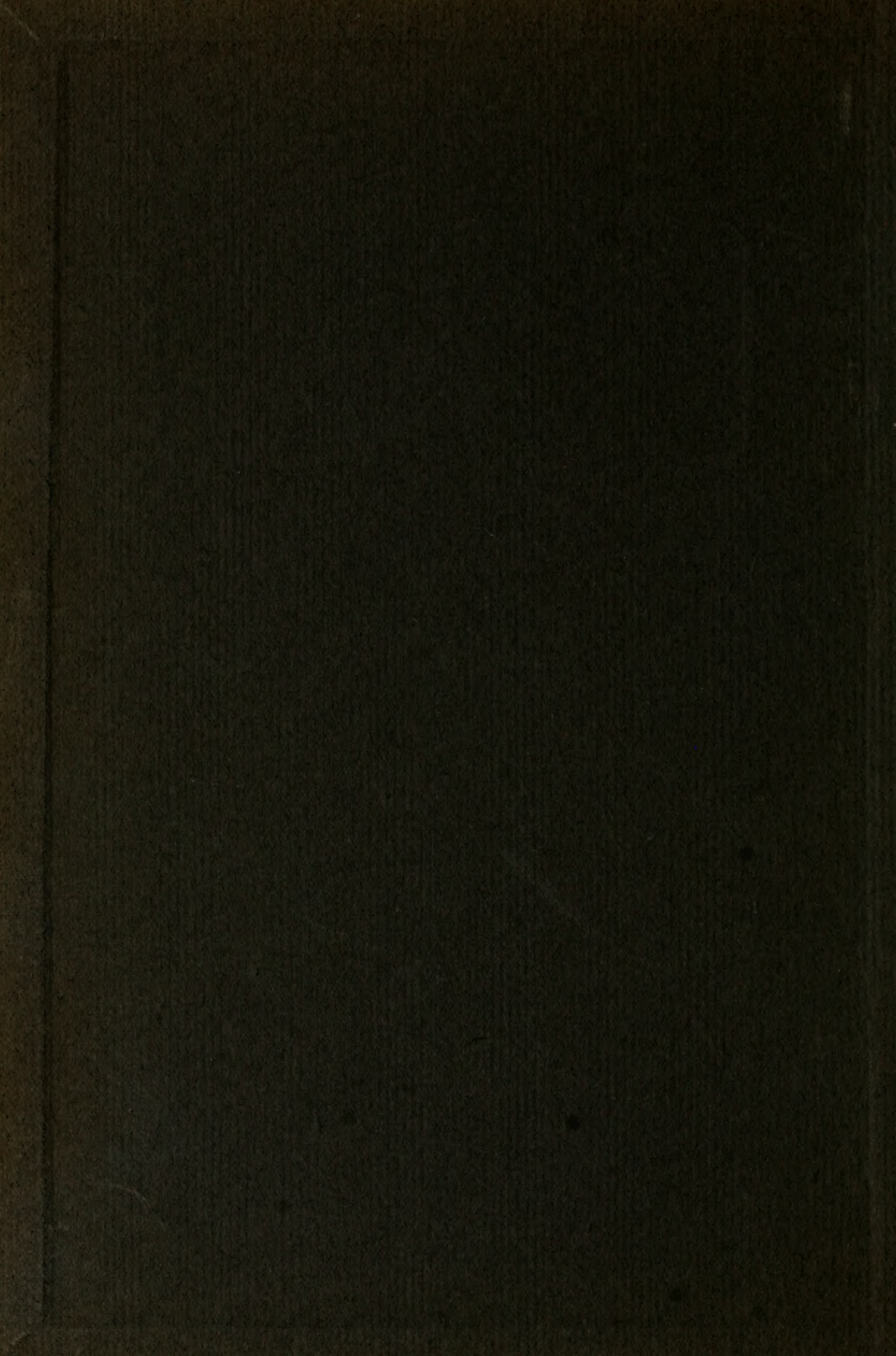
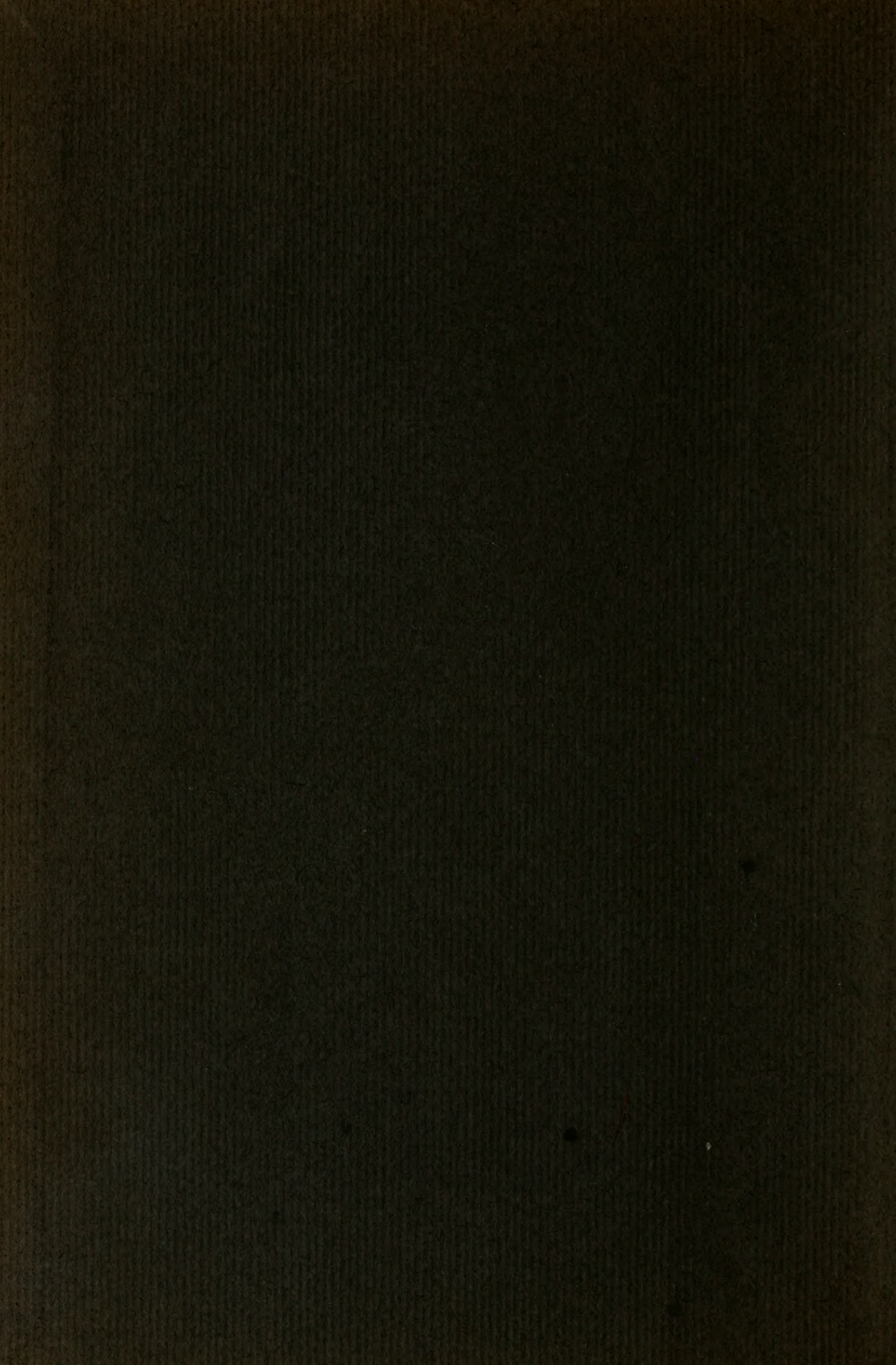
BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON





BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

HERAUSGEGEBEN VON

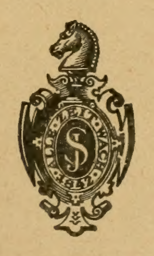
PROFESSOR DR. EMIL ABDERHALDEN
DIREKTOR DES PHYSIOLOGISCHEN INSTITUTES DER UNIVERSITÄT
HALLE A. S.

VIII. BAND (1. ERGÄNZUNGSBAND)

GUMMISUBSTANZEN, HEMICELLULOSEN, PFLANZENSCHLEIME, PEKTINSTOFFE, HUMINSTOFFE. STÄRKE, DEXTRINE, INULINE, CELLULOSEN. GLYKOGEN. DIE EINFACHEN ZUCKERARTEN UND IHRE ABKÖMMLINGE. STICKSTOFFHALTIGE KOHLENHYDRATE. CYKLOSEN. GLUKOSIDE. FETTE UND WACHSE. PHOSPHATIDE. PROTAGON. CEREBROSIDE. STERINE. GALLENSÄUREN

BEARBEITET VON

ANDOR FODOR-HALLE A. S., DIONYS FUCHS-BUDAPEST,
AD. GRÜN-AUSSIG, GÉZA ZEMPLÉN-BUDAPEST



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1914

Vorwort.

Bei der Ausgabe der ersten sieben Bände wurde in Aussicht gestellt, daß das Werk mittels Ergänzungsbänden der rasch fortschreitenden Forschung folgen werde. Die gute Aufnahme, die das Biochemische Handlexikon gefunden hat, ermöglicht es, schon jetzt zwei derartige Bände zur Ausgabe zu bringen. Sie umfassen die Gebiete: Kohlehydrate, Fette, Phosphatide, Sterine, Gallensäuren und ferner die Proteine, Peptone, Polypeptide, Aminosäuren und deren Abkömmlinge. Im letzteren Bande werden auch die beiden Proteide: Nucleoproteide und ihre Bausteine und ferner der Blutfarbstoff Aufnahme finden.

In den Ergänzungsbänden werden nicht nur die seit dem Erscheinen der früheren Bände veröffentlichten Ergebnisse berücksichtigt, sondern es sollen vor allem auch gebliebene Lücken sorgfältig ausgefüllt werden. Durch Hinweis auf die entsprechenden, in Band I—VII enthaltenen Verbindungen ist der Zusammenhang zwischen den einzelnen Bänden gewahrt.

Halle a. S., im Dezember 1913.

Emil Abderhalden.



Inhaltsverzeichnis.

Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe.

Von

Géza Zemplén-Budapest.

A. Gummisubstanzen (Bd. II, S. 1).

Nachweis und Bestimmung der Gummisubstanzen. Nachweis: Man löst 5 g des zu untersuchenden Saftes in Wasser, setzt 1 ccm einer 10proz. Kupfersulfatlösung zu. Das Filtrat wird mit der Hälfte seines Volumens Seifenwasser versetzt und geschüttelt. Bei Anwesenheit von 1% Gummi entsteht ein gelatinöser Niederschlag[1]).

Bestimmung des Gummis im Gummisirup[2]): Die Methode beruht auf der Fällung des Gummis durch Alkohol in Gegenwart von Chlorcalcium. Man füllt einen 50-ccm-Kolben mit destilliertem Wasser, entfernt mittels einer Pipette 25 ccm Wasser, ersetzt diese durch den fraglichen Gummisirup, gibt 20 ccm dieser Flüssigkeit in einen Kolben, fügt 1 ccm einer 10proz. Chlorcalciumlösung hinzu, läßt unter ständigem Schütteln 40 ccm 92—93 proz. Alkohol hinzufließen und stellt 24 Stunden beiseite, wobei man anfangs die Flüssigkeit wiederholt in Bewegung bringt. Jetzt gießt man die klare Flüssigkeit vollständig ab, gibt zum Rückstand etwas 65proz. Alkohol, schüttelt kräftig, bringt den Gummi mit Hilfe von 65proz. Alkohol auf ein tariertes Filter, wäscht zuerst mit 65proz., zum Schluß mit 92—93 proz. Alkohol aus, trocknet und wägt. Die Gegenwart von Glucosesirup stört die Bestimmung nicht. Verdünnt man die dekantierte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen 92—93 proz. Alkohol, so trübt sie sich mehr oder weniger stark, wenn Glucosesirup zugegen ist[2]).

Bestimmung nach Chauvin[3]) in Fruchtsäften. Man tröpfelt 25 ccm einer kalt gesättigten Bleiacetatlösung in 95proz. Alkohol in 5 ccm der zu untersuchenden Lösung unter beständigem Umschwenken, filtriert durch ein gewogenes Doppelfilter, wäscht den Niederschlag mit 95proz. Alkohol, dann mit einer Mischung aus 90 ccm abs. Alkohol und 10 ccm Eisessig, zum Schlusse mit Alkohol und Äther aus, und trocknet an der Luft. Jetzt verascht man Filter samt Niederschlag, dampft die Asche mit Schwefelsäure zur Trockne und wiegt das Bleisulfat. Die Differenz zwischen Niederschlag und Bleisulfat gibt die Menge des vorhandenen Gummis[3]).

Chauvin[4]) versuchte den Gummi in Sirupen durch Alkohol zu fällen, der mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuert war. Wegen der Exaktheit der Resultate, leichter Filtrierbarkeit der Fällung und schneller Ausführbarkeit des Verfahrens gebührt dieser Methode der Vorzug. Bedingung ist jedoch, daß der Alkohol tropfenweise unter beständigem Rühren zugegeben wird[4]).

Die Anwendbarkeit der Methode von Chauvin wurde von X. Roques und G. Sellier[5]) ebenfalls bestätigt.

---

[1]) Ferdinand Telle, Annales des Falsifications **4**, 3—12 [1911].

[2]) Bellier, Annales des Falsifications **3**, 528—529 [1910].

[3]) A. C. Chauvin, Moniteur scientifique [5], **1**, I, 317 [1911].

[4]) A. C. Chauvin, Annales des Falsifications **5**, 27—30 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I. 756.

[5]) X. Rocques u. G. Sellier, Annales de Chim. analyt. appl. **16**, 218—220 [1911].

Araban (Bd. II, S. 11).

Vorkommen: Im Mark von Juncus effusus L. var. decipiens Buchm.[1]). In den Samen des Mäusedorns (Ruscus aculeatus L.)[2]). In der Zuckerrübenmelasse[3]). In dem Schleim von Kadsura japonica[4]). Im Aprikosengummi[5]) (Prunus armeniaca L.).

Im Zuckerrohr[6]) . . . . 4 %
In den Endospermwänden der Samen der amerikanischen Steinnußpalme (Phytelephas macrocarpa R. et P.)[7]) 2,16%
In den Endospermwänden der Samen der polynesischen Steinnußpalme (Collococcus carolinensis)[7]) 0,96%

Das nach Wroblewski die Diastase stets begleitende Araban ist nach den Versuchen von Buraczewski, Krauze und Krzemecki[8]) schon ein dextrinartiges Umwandlungsprodukt des Kohlenhydrates.

Glyko-Araban. In dem Zuckerrohr (Saccharum officinarum L.)[9]).

Gummi arabicum (Bd. II, S. 12).

Diffusionskoeffizient einer 4,9 proz. Lösung 0,193; einer 2,4 proz. Lösung 0,203[10]).

Metaraban (Bd. II, S. 12).

Vorkommen: In Roggenkleie (Secale cereale L.)[11]), im Weizen (Triticum sativum Lmk.)[12]).

Andere Gummiarten (Bd. II, S. 21).

Gummi von Khaya madagascarensis. $[\alpha]_D = +33° 20'$. Liefert nach 3 stündigem Erhitzen mit 50 ccm 8 proz. Schwefelsäure auf 110—115° 48,40% Galaktose und 31,38% Arabinose[13]).

Gummi von Anogeissus latifolius Wall. Rechtsdrehend. Besteht zur Hälfte aus einem Arabogalaktan, in welchem das Araban vorwiegt. Ermittelt wurden 26,25% Pentosan, 7,64% Methylpentosan und 16,44% Galaktan[14]).

Gummi von Odina Wodier[14]). Löst sich in Wasser zu 55,80%, in 30 proz. Alkohol zu 46,80%, in 60 proz. Alkohol zu 3,11%, in 96 proz. Alkohol zu 0,40%, in Eisessig zu 0,47%, in 40 proz. Chloralhydratlösung unvollständig, in 60 und 80 proz. Chloralhydratlösung vollständig. Es besteht zur Hälfte aus Arabogalaktan, in welchem das Galaktan überwiegt. Ermittelt wurden 19,17% Pentosan und 36,40% Galaktan.

---

1) Oshima, Journ. of Sapporo agricult. College **2**, 87 [1906].
2) Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 96 [1906].
3) Ullik, Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **23**, 268 [1894]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 162 [1902]; **35**, 240 [1902].
4) Yohsimura, Journ. College agric. Tokyo Bull. **2**, 207 [1895].
5) Lemeland, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 443 [1905].
6) Browne, Journ. of Amer. Chem. Soc. **26**, 1221 [1904].
7) Ivanow, Journ. f. Landwirtsch. **56**, 217 [1908].
8) J. Buraczewski, L. Krauze u. A. Krzemecki, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1911**, Reihe A, 369—370.
9) Maxwell, Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuckerind. **20**, 1188; Bull. de l'Assoc. Chim. **13**, 371 [1896]. — Beeson, Bull. de l'Assoc. des Chim. des Sucres et de Destill. **13**, 362 [1896].
10) L. William Öholm, Meddelander från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut **2**, Nr. 23 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1649.
11) Sebelin, Chem.-Ztg. **30**, 41 [1906].
12) Tollens u. Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1572 [1888]. — E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 386 [1872]. — Widtsoe u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 143 [1900]. — Wehler u. Tollens, Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuckerind. **39**, 848 [1902].
13) A. Gérard, Bull. des sc. Pharmacol. **18**, 148—151 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 357.
14) Wolfgang Schirmer, Archiv d. Pharmazie **250**, 230—251 [1912].

Rohrgummi. Steuerwald[1]) ermittelte, in welcher Weise die Dampfspannung von mit Wasser gesättigtem Rohrgummi sich ändert, wenn man demselben das Wasser entzieht. Die Bestimmungen zeigen, daß Rohrgummi chemisch gebundenes Konstitutionswasser nicht enthält, daß vielmehr die Adsorption von Wasser durch Rohrgummi als eine rein physikalische Erscheinung aufzufassen ist. Im Mittel werden von dem Gummi bei gewöhnlicher Temperatur etwa 28% seines Gewichtes an Wasser adsorbiert[1]).

Aus den Schößlingen von Sasa paniculata (einer Bambusart) läßt sich mit 3 proz. Natronlauge eine Gummisubstanz extrahieren, die bei der Hydrolyse viel Xylose und weniger Arabinose liefert[2]).

Akaziengummi, Traganth und Sherrygummi geben beim Erwärmen mit Natronlauge mehr oder minder braune Lösungen[3]).

Entstehung des Prunoideengummis (Bd. II, S. 23): Durch Einführung einer 0,5 proz. Lösung von Ammoniumsulfat unter die Rinde eines Astes eines Wildstammes der Süßkirsche, ließ sich eine starke Gummibildung erzeugen. Die Einführung von Oxalsäure gab eine etwas schwächere Gummosis, während andere Salze keine oder nur ganz geringe Wirkung zeigten[4]).

Entstehung von Wundgummi in Weinstöcken. Über die Bildung von Wundgummi bei Verletzungen des Holzkörpers der Weinstöcke hat Petri Untersuchungen angestellt[5]).

Pararabin (Bd. II, S. 27).

Vorkommen: Im Rhizom des Ingwers (Zingiber officinale Rose)[6]), im Wurzelstock der Nakawurz (Polyganum Bistorta L.)[7]). Soll bis 54% des Rübenmarkes betragen[8]). In dem Rhizom der gelben Teichrose (Nuphar luteum Sibth. u. Sm.) und in den Blättern bzw. Rhizom der weißen Teichrose (Nymphea alba L.) ist eine pararabinartige Substanz enthalten[9]).

Xylan; Holzgummi (Bd. II, S. 28).

Vorkommen: Im Kolben der grünen Maispflanze (Zea Mays L.) ist bis 31% Xylan, in Rinde und Knoten bis über 40% vorhanden[10]). In der Kleie des Maises etwa 38%[10]). Im Holz von Salix pentandra[11]), der Zitterpappel, Populus Tremula L.[12]). In der Steinschale der Früchte des Walnußbaumes (Juglans regia L.)[13]).

Im Mark von Juncus effusus L. var. decipiens Buch.[14]). In der Muskatnuß (Myristica fragrans Houtt.)[15]). In den Samen der Quitte[16]), in dem der Äpfel (Pinns Malus L.)[17]).

---

[1]) L. G. Langguth Steuerwald, Meddeel. Proefostation Java-Suikerind. **1912**, 715—736; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1286.

[2]) K. Miyake u. T. Tadokoro, Journ. College agric. Tokyo 4, 251—259 [1912].

[3]) Torald Sollmann, Amer. Journ. of Pharm. **83**, 176—177 [1911].

[4]) Paul Sorauer, Landwirtsch. Jahrbücher **42**, 719—750 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1292.

[5]) L. Petri, Stazioni sperim. agrarie ital. **45**, 501—546 [1912].

[6]) Gane, Pharmac. Journ. Transact. **1892**, 802.

[7]) Stenhouse, London, Edinburgh and Dublin philosoph. Magazin **1843**, Nr. 331. — v. Stein, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **1894**, 165.

[8]) Reichardt u. Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 807 [1875].

[9]) Grüning, Beiträge zur Chemie der Nympheaceae. Diss. Dorpat 1881; Archiv d. Pharmazie **20**, 589 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, R. 969 [1883]. — Harley, Journ. de Pharm. et de chim. **21**, 49 [1905]. — Pizzetti, Malpighia **18**, 106 [1904].

[10]) Stone u. Lotz, Amer. Chem. Journ. **13**, 348 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1657 [1891]. — Wiley, Bull. Assoc. Chim. **16**, 1212 [1899]. — Flint u. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **42**, 381 [1893].

[11]) Wieler, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **32**, 338 [1885].

[12]) K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 209 [1906].

[13]) Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österr. **4**, 131 [1901]. — Koch, Russische Pharmaz. Ztg. **26**, 619 [1887].

[14]) Oshima, Journ. of Sapporo Agric. College **2**, 87 [1906].

[15]) Brachin, Journ. de Pharm. et de Chim. [3], **18**, 16 [1903].

[16]) Gans u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 245 [1888]. — C. Schulze u. B. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **40**, 367 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 60 [1890].

[17]) R. W. Bauer, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 191 [1893].

Viel Xylan enthält das Zuckerrohr[1]	20%[2]
Im Weizenstroh[3]	16 %
Im Stamm von Phyllostachys nigra S. et Zucc. (Bambus u. Sodd.) Java[4]	6,2 %
In der Rinde der Weißbirke (Betula alba L.)[5]	6,8 %
Im Holz der Weißbirke (Betula alba L.)[5]	25,21%
Im Kernholz der Schwarzerle (Alnus glutinosa Gaertn.)[6]	7 %
Im Holz der Weißerle (Alnus incana W.)[4]	6,85%
Im Holz von Zelkowa acuminata Ph. (Japan)[4]	13,2 %
Im Holz von Gingko biloba[4] ca.	2,5 %
Im Holz von Podocarpus macrophylla Don.[4]	2,9 %
Im Holz von Torreya nucifera[4]	2,7 %
Im Holz von Pinus silvestris L.[7]	9 %
Im Holz von Pinus parviflora Sieb. et Zucc.[4]	4,2 %
Im Holz von Pinus Thunbergii Parl.[4]	4,56%
Im Holz von Picea excelsa Lk.[7][8] ca.	8,8 %
Im Holz von Abies pectinata D. C.[7] ca.	0,25%
Im Holz von Abies firma Sieb et Zucc.[4]	0,96%
Im Holz von Chamaecyparis obtusa Sieb et Zucc.[4]	2,4 %
Im Holz der Schwarzpappel (Populus nigra L.)[7]	3,25%
Im Holz des Walnußbaumes (Juglans regia)[9]	6,3 %
Im Holz von Juglans mandschurica Max.[4]	7 %
Im Holz von Juglans cinerea L. (graue Waldnuß)[9]	4,56%
Im Holz von Fagus Sieboldii Endl.[4]	19,7 %
Im Holz der echten Kastanie (Castanea vesca Gaertn.)[4]	4,77%
Im Holz von Quercus acuta Thbg.[4]	0,6 %
Im Holz von Cladestris amurensis Benth.[10] ca.	12 %
Im Holz des persischen Flieders[4]	2,6 %
Im Holz von Phellodendron amurense Rupr.[4]	6,58%
In Coromandel (Memecylon tinctorium Willd.)[10]	6 %

Darstellung: Isolierung aus Böden[11]. Man extrahiert an Pentosan reiche Böden mit Alkali, fällt die Humussäuren durch Essigsäure und neutralisiert das Filtrat. Man entfernt die entstehenden Niederschläge und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Bleiacetat, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak, wodurch ein gelblicher Niederschlag entsteht. Dieser wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat konzentriert und das Xylan als gummiartiger Niederschlag mit Alkohol gefällt.

Araboxylan (Arabanxylan) (Bd. II, S. 33). In den Endospermwänden des Maises (Zea Mays L.)[12]. In der Gerste[13] (Hordeum sativum Jess.), in den Endospermwänden des Blumenrohres (Canna indica L.)[12].

d-Galaktoxylan (Bd. II, S. 33). In Rohrzuckermelassen aus Zuckerrohr findet man bis 30% wahrscheinlich sekundär sich gebildeten Galaktolylan[14]. In der Gerste (Hordeum

[1]) Prinsen-Geerligs, Archiv of Java-Suikerind. **1906**, Nr. 7.
[2]) Browne, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **26**, 1221 [1904].
[3]) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 137 [1890]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 281 [1891]. — Hébert, Compt. rend. **110**, 969 [1890]. — C. Schulze u. B. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **40**, 367 [1892]. — Salkowsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 162 [1901].
[4]) Okamura, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **45**, 437 [1895].
[5]) Storer, Bull. Bussey Inst. **1897**, II, 386, 408.
[6]) Schuppe, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **1885**, 135.
[7]) Wieler, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **32**, 317 [1885].
[8]) Klason, Arkiv f. Kemi, Mineral. **3**, 1 [1908]. — Klason u. Fagerlind, Arkiv f. Kemi, Mineral. **3**, Nr. 6 [1908].
[9]) Wieler, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **32**, 335 [1885]. — Koroll, Diss. Dorpat 1880.
[10]) Dragendorff, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **21**, 631 [1882].
[11]) Edmund C. Shorey u. Elbert C. Lathrop, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 1680 [1910].
[12]) Grüss, Wochenschr. f. Brauerei **15**, 1257 [1895].
[13]) Flint u. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **42**, 381 [1893].
[14]) Prinsen-Geerligs, Archiv f. Java-Suckerind. **1906**, Nr. 6.

sativum Jess.)[1]), in jungen Keimpflanzen der Gerste[2]), im Weizen (Triticum sativum Lmk.)[3]).

Glyko-Xylan (Bd. II, S. 33). In Maisstärke[4]). In jungen Keimpflanzen der Gerste (Hordeum sativum Jen.)[5]).

Hefengummi (Bd. II, S. 36).

$(C_6H_{10}O_5)_{70} + x\,H_2O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_{80} + x\,H_2O$.

Bestehend aus 4 Mannose, 3 Glucose bis 4 Mannose, 4 Glucose[6]).

Darstellung: Der durch mehrwöchige Autolyse von Brauereihefe gewonnene Saft wird durch 80—95 proz. Alkohol gefällt, der entstehende Sirup von der Mutterlauge befreit, in möglichst wenig Wasser gelöst, das Filtrat mit Fehlingscher Lösung in der Kälte gefällt, und die ausgeschiedene Kupferverbindung durch Auswaschen mit Wasser vom Alkali befreit. Das Kupfersalz wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und der Gummi mit Alkohol ausgefällt. Die Umfällung und die Reinigung durch das Kupfersalz wird wiederholt bis die Drehung des erhaltenen Produktes konstant wird[6]).

Nach Salkowski[7]) ist die Darstellung aus dem autolysierten Saft der Brauereihefe recht unzweckmäßig, da dieser wohl überhaupt nur wenig Hefengummi enthält.

Man löst das Rohglykogen (s. Glykogen) in Wasser und sättigt die Lösung mit Ammoniumsulfat; das gefällte Glykogen wird durch Dialyse vom Salz befreit und mehrfach umgefällt. Der Hefengummi wird durch Dialyse und darauf folgende Fällung mit Alkohol gewonnen.

Physiologische Eigenschaften: Der Zusatz von Hefegummi zu gummifreien oder schwach gummihaltigen Invertinlösungen befördert deren Wirksamkeit in merklichem, aber nur geringem Grade[8]).

Die Versuche von Simon[9]) zeigen, daß verfüttertes Hefegummi nicht nur aus dem Darmtractus des Hundes und Kaninchens zum größten Teil resorbiert wurde, sondern auch bei den so genährten Tieren eine deutliche Vermehrung des Leberglykogens gegenüber den entsprechenden Kontrolltieren bewirkte.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{20} = 86{,}88°$ (0,1541 g bei 105° getrocknet, in 5 ccm Wasser gelöst). 1,8005 g Substanz in 25 ccm Wasser gelöst, gaben im Beckmannschen Apparat eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,11. Das durch Dialyse gereinigte Präparat gibt in wässeriger Lösung weder mit Bleiacetat noch mit Phosphormolybdän oder Phosphorwolframsäure eine Fällung. Als 75 ccm einer 4,27 proz. Lösung (enthaltend 3,2% Gummi) mit 2 ccm konz. Schwefelsäure 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt waren, enthielt die Lösung 3,56 g Zucker auf Glucose berechnet (Bertrand), und davon waren 58,5% Mannose Ein zweiter Versuch ergab die Gegenwart von 57,2% des Gesamtzuckers an Mannose[10]). $[\alpha]_D = +66{,}76°$. Liefert bei der Hydrolyse einen reduzierenden Zucker von $[\alpha]_D = +12{,}8°$, woraus ein Hydrazon (Schmelzp. 189—190°) erhalten wird[11]).

Lävulan (Bd. II, S. 39).

Ein Gummibakterium wandelt die Hälfte des ihr in irgend einer Nährlösung dargebotenen Rohrzuckers unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlensäure in ein Lävulan um. Wird der Mikrobe an Stelle von Rohrzucker, Invertzucker, Glucose, Fructose oder

[1]) Lintner u. Düll, Zeitschr. f. angew. Chemie **4**, 538 [1891].

[2]) Hilger u. van der Becke, Archiv f. Hyg. **10**, 477 [1890]. — Schjerning, Compt. rend. de Labor. Carlsberg **6**, 229 [1906]. — Griesmayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 617 [1877]. — Szymański, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **32**, 389 [1888].

[3]) Düll, Chem.-Ztg. **17**, 68 [1893].

[4]) Storer, Bull. Bussey Inst.; Chem. Centralbl. **1898**, II, 801.

[5]) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 137 [1890].

[6]) H. Euler u. A. Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 341 [1911].

[7]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 314 [1911].

[8]) Niro Masuda, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 146—151 [1910].

[9]) Friedrich Simon, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 218—228 [1912].

[10]) H. Euler u. A. Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 343—346 [1911].

[11]) Arthur Harden u. William John Young, Journ. of Chem. Soc. **101**, 1928—1930 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 237.

ein äquimolekulares Gemisch aus Glucose und Fructose angeboten, so bleibt die Lävulanbildung aus. Das entstandene Lävulan hat die Eigenschaften eines Gummi und liefert bei der Säurehydrolyse quantitative Fructose[1]).

Emulsionslävulan.[2])

Darstellung: 500 ccm Leitungswasser, das 20% Rohrzucker, 0,05% Kaliumnitrat und 0,05% Dikaliumhydrophosphat enthält, wird mit Bacillus mesentericus beimpft und 7—20 Tage bei 27° stehen gelassen. Die Flüssigkeit nimmt ein milchartiges Aussehen an, und scheidet mit Alkohol das Emulsionslävulan ab.

Physiologische Eigenschaften: Geht unter der Einwirkung von Buttersäurefermenten bei Luftabschluß in Gärung über, wobei Wasserstoff, Kohlensäure und flüchtige Säuren gebildet werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schneeweißes, fast geschmackloses Pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser. $[\alpha]_D = -80°$. Wirkt auf Fehlingsche Lösung nicht ein und geht beim Erwärmen mit Säuren in Fructose über.

Lävan (Bd. II, S. 39).

Darstellung: Eine 16 proz. Lösung von Rohrzucker wird mit Hefe vergoren und eingeengt. Durch Zusatz von alkalischem Alkohol fällt das Lävan aus. $[\alpha]_D = -0{,}24$ und 0,35. Das hydrolysierte Produkt zeigt $[\alpha]_D = -0{,}51$ und $-0{,}72$[3]). Greig Smith isoliert ein Bakterium das Rohrzuckerlösungen nach der Hydrolyse in Lävan, einer Art Gummiharz, zersetzt. Eine Reindarstellung des Produkts gelang nicht[4]).

B. Hemicellulosen (Bd. II, S. 42).

Physiologische Eigenschaften: Bei Versuchen am Menschen wurden 79—84,5% der im Apfelmark enthaltenen Hemicellulosen ausgenutzt und während der Verdauung zerstört[5]). Dabei spielen die Darmbakterien eine bedeutende Rolle.

Mannan (Bd. II, S. 48).

Vorkommen: In der Gerste (Hordeum sativum Jess.)[6]), in Weizenkleie (Triticum sativum Lmk.)[6]). Im Samenendosperm von Chamaerops excelsa Thunbg[7]), Chamaerops humilis L.[8]), Lodoicea humilis[8]), Phoenix canariensis[9]) (sehr viel), Sagopalme (Metroxylon Rumphii Kön.)[7]), der Betelpalme (Areca catechu L., Ostindien), Oenocarpus babaca Mart. (Südamerika)[7]), des Astrocaryum Ayri Mart. (Brasilien)[7]), der amerikanischen Steinnußpalme (Phytelephas macrocarpa A. et P.)[10]), der polynesischen Steinnußpalme (Coelococcus carolinensis)[11]). Im Holze und im Samenendosperm der Weymuthkiefer (Pinus Strobus L.)[12]), reichlich im Stammholz der Pechkiefer[12]) (Pinus rigida Mill.), im Astholz von Tsuga cana-

---

1) A. Fernbach u. M. Schoen, Comptes rendus **155**, 84—86 [1912].

2) M. W. Beijerinck u. D. C. J. Minkman, Verslag d. Kon. Acad. v. Wet., Amsterdam, afd. Wis-en Naturk. **18**, 898—902 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 147.

3) W. G. Taggart, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry 3, 646—647 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 153.

4) W. L. Owen, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **3**, 481—486 [1911].

5) Edward C. Schneider, Amer. Journ. of Physiol. **30**, 258—270 [1912].

6) Ritthausen, Chem.-Ztg. **21**, 717 [1897].

7) Liénard, Compt. rend. **135**, 593 [1902].

8) Reiss, Landwirtschaftl. Jahrbücher **18**, 707 [1890].

9) E. Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. **133**, 302 [1900].

10) Reiss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 609 [1889]. — E. Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1155, 3218 [1889]. — Johnson, Amer. Chem. Journ. **18**, 214 [1896]. — Baker u. Pope, Proceeding of the chem. Soc. **16**, 72 [1900]. — E. Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. **136**, 1143. 1404 [1903].

11) Ivanow. Journ f. Landwirtsch. **56**, 217 [1908].

12) Storer, Bull. of Bussey Inst. **3**, 13 [1902].

densis Carr.[1]), von Larix leptolepis Gord.[1]). In den Samen, Nadeln und im Holz der Fichte (Picea excelsa)[2]), reichlich im Holz der virginischen Ceder (Juniperus virginiana L.)[1]), im Astholz der weißen Ceder (Chamaecyparis sphaeroidea Spach.)[1]). Libocedrus decurrens Torr. sondert Mannan ab[3]). Geringe Mengen im Holz der Meerträubel (Ephedra vulgaris Rich.)[4]). Im Holz von Cryptomeria japonica[5]) ca. 6,3%. Fehlt im Holze von Gnetum Thoa R. Br., Ephedra monostachya[4]). In den Blättern von Amorphophallus Rivieri Dur. („Konjaku"), Japan; ein wasserlösliches, in den unterirdischen Teilen ein lösliches und ein unlösliches Mannan[6]). In der Zwiebel (Allium cepa L.)[7]). In den Beeren des Spargels (Asparagus officinalis L.)[7]). In den Samen des Mäusedorns (Ruscus aculeatus L.)[8]). Im Rhizom der Schwertlilie (Iris pseudacorus L.)[7]). In der Banane (Musa sapientium L.)[9]). In den Knollen des Knabenkrauts (Orchis moris L.) (Salep)[10]); im Holz der Zitterpappel (Populus tremula L.)[11]); im verholzten Zuckerrübengewebe[12]). Im Samen von Rohdea japonica Roth.[13]) 14,28%. Im Holz der Zweige von Acer saccharicum Wangh[1]). In den Samen der Roßkastanie (Aesculus hyppocastanum L.)[1]). Wahrscheinlich in Fomes fomentarius[14]).

Physiologische Eigenschaften: Bei Anwendung der Methode, die Pringsheim für den fermentativen Abbau der Cellulose benutzt hatte, auf das in den Steinnußpalmen enthaltene Mannan, wurde außer dem Endprodukt der Hydrolyse, der Mannose, ein Trisaccharid als Zwischenprodukt erhalten[15]) (s. Trimannose). Aspergillus melleus hydrolysiert Mannan[16]). Der Hepato-Pankreassaft von Helix pomatia greift alle ihm zur Wirkung ausgesetzten Mannane an. Der Magendarmsaft von Astacus fluviatilis Rond. veranlaßt die Bildung von mehr oder minder großen Mengen Mannose aus dem Mannogalaktan der Luzerne, je nach seinem Konzentrationsgrad. Die verschiedenen Mannane sind mehr oder weniger für die Wirkung dieses Saftes empfänglich. Das lösliche Mannan aus den Samen der Luzerne oder des griechischen Heues wird wesentlich schwerer als das unlösliche Corrozo gespalten. Der Magendarmsaft der Meerescrustaceen ermöglicht einen wichtigen Unterschied zwischen diesen beiden Mannanen festzustellen; denn während er das Corozzomannan hydrolysiert, ist er auf das Mannan der Luzerne und des griechischen Heues völlig wirkungslos. Diese Beobachtung deutet auf die Verschiedenheit der Mannane, die bei der totalen Säurehydrolyse sämtlich Mannose liefern. Die Verdauungssäfte der höheren Tiere wirken auf die Mannane nicht ein[17]).

Mannogalaktan; Galaktomannan (Bd. II, S. 50).

Vorkommen: In den Endospermwänden der Samen der afrikanischen Ölpalme (Elaeis guineensis Jacq.)[18]). In den Samen von Trigonella foenum graecum L. (Bockshornklee), ein Mannogalaktan, welches hydrolysiert über 50% Mannose gibt[19]).

---

[1]) Storer, Bull. Bussey Inst. **3**, 13 [1902].

[2]) Lindsey u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **5**, 154 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1893].

[3]) C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe botanisch-systematisch bearbeitet. Jena 1911. S. 32.

[4]) G. Bertrand, Compt. rend. **129**, 1025 [1899].

[5]) Kimoto, Journ. College of Agric. Tokyo **4**, 403 [1902].

[6]) Tsukamoto, Bull. College of Agric. Tokyo **2**, 406 [1897]. — Kinoshita, Bull. College of Agric. Tokyo **2**, 205 [1895]. — Tsuji, Bull. College of Agric. Tokyo **2**, 103 [1894].

[7]) Reiss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 609 [1889].

[8]) Dubat, Compt. rend. **133**, 942 [1901]. — Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 96 [1906].

[9]) Storer, Chem.-Ztg. **27**, R. 241 [1904].

[10]) B. Tollens u. Gans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]. — Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3197 [1903].

[11]) K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 209 [1906].

[12]) Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 294 [1899].

[13]) Kimoto, Bull. College of Agric. Tokyo **5**, 253 [1902].

[14]) J. L. Wichers u. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 238—242 [1910].

[15]) Hans Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 376—382 [1912].

[16]) M. Yukawa, Journ. College of Agric. Tokyo **1**, 357—366 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 743.

[17]) H. Bierry u. J. Giaja, Biochem. Zeitschr. **40**, 370—389 [1912].

[18]) Schulze, Steiger, Maxwell, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 227 [1890].

[19]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. **130**, 731 [1900]. — Hérissey, Compt. rend. **130**, 1719 [1900].

Physiologische Eigenschaften: Der Magendarmsaft von Astacus fluviatilis Rond veranlaßt in Berührung mit dem Mannogalaktan der Luzerne und des griechischen Heues regelmäßig die Bildung von Galaktose und, je nach seinem Konzentrationsgrad, auch von mehr oder minder großen Mengen Mannose. Dieses Verhalten spricht dafür, daß Mannogalaktan ein Gemisch von Mannan und Galaktan ist[1]).

Galaktan (Bd. II, S. 51).

Vorkommen: Im Holze[2]) und in den Samen[3]) der gemeinen Kiefer (Pinus silvestris), in den Samen der Zirbelkiefer (Pinus cembra)[4]), der Seestrandkiefer (Pinus Pinaster Sol); Pinus maritima Poir.)[5]). Geringe Mengen in der Frucht von Mais (Zea Mays L.)[6]). Im Samenendosperm von Chamaerops excelsa[7]), der Sagopalme, Metroxylon Rumphii Hur.[7]), der Betelpalme (Areca catechu L.), von Oenocarpus bacaba Mart. (Südamerika)[7]), der Sternnuß, Astrocarpum Ayri Mart.[7]). Im Endosperm von Erythea edulis Wats.[7]). Im Holz der Zitterpappel (Populus tremula L.)[8]). In den Samen der Mistel (Viscum album L.)[9]). In dem Schleim von Kadsura japonica[10]). Im Mandelgummi (Prunus Amygdalus Stok., Amygdalus communis L.)[11]), im Aprikosengummi (Prunus armeniaca L.)[12]).

In Spargelwurzeln (im November gesammelt)[13]) auf Trockensubstanz	1,04%
Gummi von Anogeissus latifolius Wall.[14])	16,44%
Gummi von Odina Wodier	36,40%
Schleim der Wurzel von Althaea officinalis	8,21%
Schleim der Rinde von Ulmus fulva[14])	26,25%
In der japanischen Orange[15])	18,9 %

Bestimmung: Die zu untersuchende Substanz wird mit Äther extrahiert und der Rückstand mit 60 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,15) auf dem Wasserbade auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Nach dem Eindampfen wird sofort heiß filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird wieder auf ein Drittel des Volumens der ursprünglichen Lösung eingedampft, 24 Stunden stehen gelassen, mit 10 ccm Wasser versetzt und wieder 24 Stunden oder länger stehen gelassen. Die auskrystallisierte Schleimsäure wird abfiltriert, mit kaltem Wasser, mit Alkohol und mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Eine Reinigung der Schleimsäure mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat ist bei diesem Vorgehen unnötig. Bei einem Galaktangehalt unter 16% Trockenmasse benutzt man etwa 3 g, bei einem höheren Galaktangehalt entsprechend weniger. Bei einem geringfügigen Galaktangehalt muß das Filtrat auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft werden und, wenn nötig, mehrere Tage stehen bleiben. Die relative Ausbeute an Schleimsäuren, bezogen auf den ursprünglichen Galaktangehalt, ist um so geringer, je niedriger letzterer ist. Man benutzt für die Berechnung des Galaktans aus der Schleimsäure den Faktor 1,33[16]).

---

1) H. Bierry u. J. Giaja, Biochem. Zeitschr. **40**, 370—389 [1912].
2) Selivanoff, Chem. Centralbl. **1889**, I, 549.
3) E. Schulze, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **55**, 267 [1901]; **49**, 203 [1897].
4) E. Schulze, Hiestand u. Bissegger, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **67**, 57 [1907].
5) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 267 [1899].
6) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 38 [1894]. — De Chalmot, Amer. Chem. Journ. **15**, 276 [1893]. — Stone, Unit. States, Departm. Agric. Offic. experim. Stat. Bull. **34**, 7 [1896].
7) Liénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 593 [1902].
8) K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 209 [1906].
9) Müntz, Annales de Chim. et de Phys. [6], **10**, 566 [1887].
10) Yoshimura, Journ. of College of Agric. Tokyo Bull. **2**, 207 [1895].
11) Huerre, Journ. de Pharmac. et de Chim. [6], **27**, 561 [1908].
12) Lemeland, Journ. de Pharmac. et de Chim. **21**, 443 [1905].
13) Fred. W. Morse, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 211—215 [1911].
14) Wolfgang Schirmer, Archiv d. Pharmazie **250**, 230—251 [1912].
15) Bahadur, Bull. College of Agric. Tokyo **7**, 121 [1906].
16) K. Miyake, Journ. of the College of Agric. Tohuku University 4, 337—395 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 466.

Paraisodextran (Bd. II, S. 57).

Vorkommen: Im lufttrockenen Steinpilz 10%[1]).

Arobogalaktan.

Vorkommen: In dem Gummi von Anogeissus latifolius Wal. und von Odina Wodier[2]).

Callose (Bd. II, S. 57 u. 65).

Identisch nach Mangin[3]) mit Fongose[4]).

Vorkommen: In dem Gewebe des Pilzes Bornetina Corium[3]). In den Hüllen einiger Cyanophyceen[5]). Die Membran der siphoführenden Meeresalgen, z. B. der Caulerpaceen, Bryopsidaceen, Derbesiaceen, Codiaceen, besteht aus einem Gemisch von Pectin und Callose[6]).

Nachweis: Ein die Callose augenblicklich färbendes Reagens erhält man durch spontane Oxydation einer Lösung von 1 g Resorcin in 100 ccm Wasser und 0,1 ccm konz. Ammoniak. Nach einigen Tagen hat die Flüssigkeit eine schöne blaue Farbe angenommen, die sich in der Folge immer mehr vertieft. Das „Resoblau" genannte Reagens ist monatelang haltbar und färbt die Callose der Siebröhren intensiv blau, während Cellulose nicht, verholzte Membranen aber schwach und erst nach längerer Zeit, angefärbt werden. Protoplasma und Zellkerne nehmen Resoblau ebenfalls, wenn auch in geringem Maße, auf. Das Resoblau kann mit anderen Farbstoffen kombiniert werden und gibt alsdann doppelte Färbungen. So färbt ein Gemisch von Kongorot und Resoblau Callose blau, ein Gemisch von Eosin und Resoblau ebenfalls blau, während die Cellulose in dem ersten Fall rot, in dem zweiten rosa angefärbt wird. Behandelt man die Schnitte zuerst eine Minute mit dem Chodatschen Reagens und dann eine halbe Minute mit Resoblau, so wird die Cellulose rot, das Holz, der Kork und die Cuticula gelb, die Callose blau gefärbt. Die Färbungen mit Resoblau sind in Glycerin nicht, wohl aber in konz. Kaliumacetatlösung, Hoyerscher Lösung und Canadabalsam beständig. An Stelle von Resoblau kann man auch Lackmoid in 0,5proz. Lösung unter Zusatz von Ammoniak oder Borax verwenden, jedoch ist diese Lösung nur einige Tage beständig[7]). Die Callose existiert in verschiedenen Aggregat- (Polymerisations-) Zuständen, gegen welche sich die färbenden Agenzien verschieden verhalten. Die niederen Polymeren, welche einen der verflüssigten Callose nahestehenden Polymerisationsgrad besitzen, färben sich mit Kongorot und Cotonblau sofort, die höheren Polymeren geben die charakteristischen Reaktionen der Callose erst nach Vorbehandlung mit Alkalien oder Säuren[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe Substanz; unlöslich in verdünnten Alkalien und Säuren und in Schweitzerscher Reagens. Verflüssigt sich ohne vorherige Schleimbildung. Mit Brom bildet es eine in verdünnter Natronlauge lösliche Verbindung. Aus der Lösung fällt mit verdünnter Salzsäure ein viscoser Niederschlag, der mit abs. Alkohol in ein weißes, fädiges Koagulum übergeführt wird. Dieses Produkt besitzt die elementare Zusammensetzung der Cellulose und gibt bei der Hydrolyse Glucose. Es unterscheidet sich von Cellulose und Chitin durch Zerstörbarkeit in Glycerin bei 300° und durch das Ausbleiben der Färbung mit jodierenden Agenzien. Färbung tritt ein mit blauen Farbstoffen der trisulfonierten Triphenylmethane in saurem und durch Benzidonfarben in alkalischem Bade[3]).

Fongose (Bd. II, S. 57).

Ist nach Tanret[8]) nicht identisch mit Callose. Die von Mangin dargestellte Callose (s. dort) ist ein Polymeres der Fongose, die daraus bei der Hydratation entsteht. Die von Mangin mit Brombehandlung der Callose erhaltene Substanz (s. bei Callose) ist mit Fongose identisch[8]).

---

[1]) E. Winterstein u. C. Reuter, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **34**, 566—572 [1912].
[2]) Wolfgang Schirmer, Archiv d. Pharmazie **250**, 230—251 [1912].
[3]) L. Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 279—283 [1910].
[4]) C. Tanret, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3], **17**, 921 [1897].
[5]) J. Virieux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 334—335 [1910].
[6]) Robert Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 475—477 [1913].
[7]) Tswett, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 503—505 [1911].
[8]) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 447—449 [1910].

Pentosane (Bd. II, S. 60).

Vorkommen: Pentosane, nach Jäger und Unger bestimmt:

Agrostis vulgaris[1])	in voller Blüte	18,53%
Alopecurus pratensis	,, ,, ,,	20,21%
Avena elatior	,, ,, ,,	21,17%
Bromus erectus	,, ,, ,,	24,70%
Dactylus glomeratus	,, ,, ,,	19,08%
Festuca elatior	,, ,, ,,	21,28%
Holcus lanatus	,, ,, ,,	19,14%
Lolium italicum[1])	,, ,, ,,	16,49%

Pentosane nach Tollens bestimmt:

Agrostis vulgaris[1])	in voller Blüte	18,74%
Alopecurus pratensis	,, ,, ,,	20,73%
Avena elatior	,, ,, ,,	21,12%
Bromus erectus	,, ,, ,,	24,87%
Dactylus glomeratus	,, ,, ,,	19,15%
Festuca elatior	,, ,, ,,	21,92%
Holcus lanatus	,, ,, ,,	19,43%
Lolium italicum[1])	,, ,, ,,	16,54%

In den Schößlingen von Sasa paniculata (eine Bambusart)[2])	1,77%
In Aprikosen (Prunus armeniaca L.)[3])	ca. 0,62%
In Zwetschen, Pflaumen (Prunus domestica L.)[3])	0,76%
In Reineclauden (Prunus italica Borck)[3])	0,77%
In Vogelkirschen, Süßkirschen (Prunus avium L.)[3])	0,61%
Im Kirschgummi	bis[4]) 52 %
Im Holz von Prunus penssylvanica[5])	20 %
Im Holz des Birnbaumes[6])	23,78%
In der Rinde des Birnbaumes	15,22%
Im Johannisbrot (Ceratonia siliqua L.)[3])	5,4 %
In der Wurzel von Manihot utilissima Pohl[7])	etwa 4 %
Im Euforbium[8])	1,26%
Im Holz von Ilex quercifolia Meerb.[9])	24,6 %

Im Lupinenstroh sind 16—21% der Rohfasern an Pentosanen[10]).

Im „Kleeheu"[10]) (Trifolium pratense L.)	15—17% der Rohfaser
In grünen Erbsenpflanzen (Pisum sativum L.)[11])	10—12%
In den Samen verschiedener Varietäten der Sojabohne (Glycine Soja)[12])	2,8—3,8%
In den Wurzelknollen von Apios tuberosa Mnch.[13])	2,6%
Ostafrikanisches Gummi[14])	29,5%
In der japanischen Orange[15])	27,7%

[1]) B. Isbecque, Annales de Grembloux **1911**; Chem.-Centralbl. **1911**, II, 1351.

[2]) K. Miyake u. T. Tadokoro, Journ. College of Agric. Tokyo **4**, 251—259 [1912].

[3]) Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen Österr. **4**, 131 [1901].

[4]) Flint u. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **42**, 381 [1893]. — Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 162 [1902]; **35**, 240 [1902].

[5]) Councler, Chem.-Ztg. **21**, 2 [1897].

[6]) Angelo Manaresi u. Mario Tonegutti, Stazioni sperm. agrarie ital. **43**, 714—717 [1910].

[7]) Ewell u. Wiley, Amer. Chem. Journ. **15**, 284 [1893].

[8]) Tschirch u. Paul, Archiv d. Pharmazie **243**, 249 [1905].

[9]) Councler, Chem.-Ztg. **21**, 2 [1897].

[10]) Düring, Journ. f. Landwirtsch. **45**, 79 [1897].

[11]) Goetze u. Pfeiffer, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **47**, 59 [1896].

[12]) Borghesani, Stazioni sperm. agrarie ital. **40**, 118 [1907].

[13]) Brighetti, Stazioni sperm. agrarie ital. **33**, 72 [1900].

[14]) Hauers u. Tollens, Berichte der Dentsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903]

[15]) Bahadur, Bull. College of Agric. Tokyo **7**, 121 [1906].

In den Samen der Baumwollstaude (Gossypium herbaceum L.)[1]	5,49%
In der Rinde des weißen Caneelbaumes (Canella alba Mun.)[2]	16,7 %
In Heidelbeeren (Vaccinium Myrtillus L.)[3]	0,7—1,2 %
In Preißelbeeren (Vaccinium vitis Idaea)[3]	0,77%
Frucht von Cucurbita Pepo L.[3]	0,67—0,70%
Frucht von Cucurbita maxima Duch.[4]	5,2 %
In den Früchten der Johannisbeere (Ribes rubrum L.) neben 83—86% Wasser[3]	0,41%
In den Früchten der Stachelbeere (Ribes Grossularia L.) neben 85,93% Wasser[3]	0,51%
In den Früchten der japanischen Mispel (Eriobotrya japonica Lindl., Mespilus japonica Thbg.)[5]	0,3 %
Im Holz des Weißdorns (Crataegus Oxyacantha L.)[6]	25 %
In den Äpfeln (Pirus [Pyrus] Malus L.)[3]	bis 1,6 %
In Birnen (Pirus communus L.)[3]	0,8—3,94%
In den Früchten der Mispel (Mespilus germanica L.)[3]	2,72%
In Walderdbeeren (Fragaria vesca L.)[3]	0,91%
In Himbeeren (Rubus Idaeus L.)[3]	2,68%
In den Früchten des Brombeerstrauches (Rubus fruticosus L.)[3]	1,16%
In den Kernen des Brombeerstrauches (Rubus fruticosus)[3]	1,19%
In frischen Hagebutten (Früchte der Heckenrose, Rosa canina L.)[3]	ca. 4,2 %
In Mandeln (Prunus amygdalus Stok., Amygdalus communis L.)[3]	3,1—3,8 %
In der Rinde der Stieleiche (Quercus pedunculata Ehrh.)[7]	13—14%
Im Holz der Stieleiche (Quercus pedunculata Ehrh.)[7]	18—19%
In der Rinde der Weißbirke (Betula alba L.) im Mai	30,8 %
im Juli	22,07%
im Oktober[8]	22,67%
Im Holz der Weißbirke im Mai	39,23—36,10%
im Juli	30,52—34,57%
im Oktober[8]	29,83—29,97%
In den frischen Feigen (Ficus carica L.)[3]	0,83%
In den getrockneten Feigen (Ficus carica L.)[3]	3,96%
In den Hanfsamen (Cannabis sativa)[9]	11 %
Im käuflichen Lupulin[10]	2,34%
In den Blütenpollen der Zuckerrübe[11]	7—12%
In frischen Zuckerrüben[12]	1,1—1,65%
In trockenen Zuckerrüben[12]	9,16—11,94%
In den Rübenschnitzeln (Trockensubstanz)[13]	18,4—28,23%
Im ausgelaugten Zuckerrübenmark[13]	21,4—24,66%

---

[1]) Skinner, Exper. Stat. Record **1902**, 110.

[2]) Harms u. Bien, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 395 [1906].

[3]) Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **4**, 131 [1901].

[4]) Zaitschek, Landwirtschaftl. Jahrbücher **35**, 245 [1906].

[5]) Takahashi, Bull. of College of Agric. Tokyo **7**, 111 [1906].

[6]) Czapek, Biochemie der Pflanzen I, 543.

[7]) Mann, Krüger u. B. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **9**, 33 [1896]. — Sebelin, Chem.-Ztg. **30**, 401 [1906].

[8]) Storer, Bull. Bussey Inst. **1897**, II, 386, 408.

[9]) Frankfurt, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 143 [1894]. — E. Schulze u. Frankfurt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1895]; Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 307 [1894].

[10]) Barth, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1900**, 509. — Moore, Journ. of the Soc. of the chem. industry **18**, 987 [1899].

[11]) Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **24**, 783 [1895]; **30**, 43, 938 [1901].

[12]) Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **23**, 925 [1894]; **24**, 290 [1895]. — Komers u. Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **26**, 627 [1897]; **27**, 6 [1898]. — Stone u. Jones, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 12 [1900]. — E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3037 [1898].

[13]) B. Tollens, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 12 [1900]. — Allen u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 284 [1891]. — Hauers u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3006 [1903].

In den Samen des chinesischen Lotus (Nymphaea tetragona Ggi.) (Kern oder Schale)[1]	3,6 %
Im Schlafmohnsamen (Papaver somniferum L.) neben 3,85—4,5% Wasser[2]	3—3,6%
In Meerrettichwurzeln (Cochlearia Armoracia L.)[3]	3 %
Im Weißkohl (Brassica oleracea capitat alba L.)[3]	0,55%
Im Blumenkohl (Brassica oleracea var. Botrytis L.)[3]	1 %
In den Knollen von Kohlrabi (Brassica oleracea var. gongyloides L.)[3]	1,37%
In Rettichwurzeln (Raphanus sativus L.)[3]	0,88%
In Radieschen (Raphanus sativus var. L. radicula Pers.)[3]	0,57%
Im Knoblauch (Allium sativum L. var. vulgare)[4]	0,8—1%
In der Zwiebel (Allium cepa L.)[4]	0,28%
In der Steinschale der Nuß (Juglans regia L.)[5]	ca. 5,92%
In den Samen des Walnußbaumes (Juglans regia L.)[5]	1,1—1,5%
In den frischen Blättern der Rotbuche (Fagus silvatica L. (Pentosan + Methylpentosan)[6]	9,94%
In abgestorbenen Blättern der Rotbuche (Pentosan + Methylpentosan)[6]	15,7 %
Im Holz der Rotbuche (Fagus silvatica L.)[7]	30 %
In frischen Blättern der Stieleiche (Quercus pedunculata Ehrh.)[8]	10,3 %
In abgestorbenen Blättern der Stieleiche (Quercus pedunculata Ehrh.)	15,06%
In den Blättern von Zygadenus intermedius[9]	10,81%
In den Blüten von Zygadenus intermedius	7,95%
In der Zwiebel von Zygadenus intermedius	4,41%
In der Wurzel von Zygadenus intermedius	12,04%
Im gestochenen Spargel[10]	8,59%
In Wurzeln vom April: Nebenwurzeln	6,25%
In Wurzeln vom April: Hauptwurzeln	9,77%
In Wurzeln vom Juli[11]: Nebenwurzeln	7,73%
In Wurzeln vom Juli[11]: Hauptwurzeln	11,48%
In Spargelwurzeln (im November gesammelt)[11] auf Trockensubstanz	8,78%
Gummi von Anogeissus latifolius Wall.[12]	26,25%
Gummi von Odina Wodier	19,17%
Schleim von Sassafras variifolium	50,72%
Schleim der Wurzel von Althaea officinalis	5,47%
Schleim der Rinde von Ulmus fulva[12]	12,18%

Reinkulturen von Aspergillus niger, fumigatus und clavatus und von Penicillium chrysogenum, camemberti und expansum, die auf einem sterilen, aus Rohrzucker und anorganischen Salzen bestehenden Medium gezüchtet wurden, enthielten 0,9—1,2% Pentosan[13].

---

[1]) Fridolin, Untersuchung der Gerbstoffe von Nymphaea alba usw. Diss. Dorpat 1884. Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **23**, 393 [1884].

[2]) Mach, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **57**, 419 [1902].

[3]) Wittmann, Journ. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **4**, 131 [1901].

[4]) Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **1901**, 404.

[5]) Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **4**, 131 [1901]. — Koch, Russische pharmaz. Ztg. **26**, 219 [1887].

[6]) Widtsoe u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 143 [1900]. — Tollens, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 12 [1900]; Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 508 [1902]. — Mann, Krüger u. B. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **112**, 33 [1896].

[7]) Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Rübenzuckerind. **1889**, 848, 860; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1046 [1889]. — Flint u. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **42**, 381 [1893]. — Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903]. — Councler, Chem.-Ztg. **16**, 1720 [1892]. — Storer, Bull. Bussey Inst. **2**, 386, 408 [1897]. — Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 387 [1893]. — Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 145 [1887].

[8]) B. Tollens, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 12 [1900]; Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 508 [1902].

[9]) Fred. W. Heyl u. L. Chas. Raiford, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 206 [1911].

[10]) J. L. Wichers u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 101—112 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1062.

[11]) Fred. W. Morse, Journ. of. Amer. Chem. Soc. **33**, 211—215 [1911].

[12]) Wolfgang Schirmer, Archiv d. Pharmazie **250**, 230—251 [1912].

[13]) Arthur W. Dox u. Ray E. Neidig, Journ. of. Biol. Chemistry **9**, 267—269 [1911].

Pentosan in Holzpilzen:

Polyporus pinicola[1]	5,25—5,71%
Fomes fomentarius	3,34%
Trametes odorata	2,52%
Daedalea quercina	2,93%
Xylaria polymorpha	1,21%
Schizophyllum commune	3,01%
Paxillus pannoides	2,61%
Pholiotha lucifera	3,27%
Lencites flaccida	6,73%
Coniphora membranacea	4,10%
Polyporus fulvus	2,90%
Polyporus hirsutus	5,87%
Ganoderma applanata	3,24%
Polyporus vaporarius[1]	4,01%
In der Trockensubstanz der Kerne von Gingko biloba[2][3]	1,6 %
Im jungen wie im alten Holz der Weihrauchkiefer (Pinus Taeda L.)[4]	7—10%
In den Nadeln der Fichte (Pica excelsa L.)[5]	ca. 6,8 %
In den Beeren des Wacholders (Juniperus communis)[6]	6 %
Im italienischen Mais (Zea Mays L.)[7]	3,21%
Im Halm der Gerste (Hordeum sativum Jess.)[8]	ca. 24 %
Im Roggenstroh (Secale cereale L.) mit viel Xylan und wenig Araban[9]	26,43%
In Roggenkleie[9]	ca. 21,00%
In Weizenstroh (Triticum sativum Lmk.[10])	22—24%
In den Samen der Dattel (Phönyx dachylifera)[6]	2,68—3,33%
In den Blättern (Gefäßbündel und Parenchym) von Cocos butyracea L.[11]	13—18,7%
In den Endospermwänden der Samen der amerikanischen Steinnußpalme (Phytelephas macrocarpa R. et P.)[12]	1,29%

Scheint ein allgemein verbreiteter Bodenkonstituent zu sein[13].

Fast alle Bodenproben liefern beim Kochen mit mäßig konzentrierter Salzsäure Furfurol, als Zeichen der Anwesenheit von Pentosanen. Die Pentosanmenge schwankt zwischen 1,30 und 28,50% des gesamten organischen Kohlenstoffs[14].

Arabinose lieferndes Pentosan ist im Holz der gemeinen Kiefer (Pinus silvestris L.)[8], in der Wurzel des Pfeifengrases[15] (Molinia coerulea Mich.) und in geringen Mengen im Weizenstroh (Triticum sativum Lmk.)[8] enthalten.

Folgende Tabelle enthält die Menge an Pentosan und Methylpentosan in verschiedenen Cerealien und Holzpilzen:

---

[1]) J. L. Wichers u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 238 [1910].

[2]) Langley, Journ. of Amer. Chem. Soc. **29**, 1513 [1907]. — Senft, Pharmaz. Post **40**, 265 [1907].

[3]) E. Schulze, Hiestand u. Bissegger, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **67**, 57 [1907].

[4]) De Chalmot, Amer. Chem. Journ. **16**, 589 [1894].

[5]) B. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 508 [1902].

[6]) Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **4**, 131 [1901].

[7]) Borghesani, Stazioni sperm. agrarie ital. **41**, 233 [1908].

[8]) Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903].

[9]) Sebelin, Chem.-Ztg. **30**, 401 [1906].

[10]) Flint u. B. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **42**, 381 [1893].

[11]) B. Tollens, Kröber u. Rimbach, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 508 [1902].

[12]) Johnson, Amer. Chem. Journ. **18**, 214 [1896]. — Baker u. Pope, Proceeding of the Chem. Soc. **16**, 72 [1900]. — Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1143, 1904.

[13]) Oswald Schreiner u. Elbert C. Lathrop, Journ. Franklin Inst. **172**, 145—151 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1609.

[14]) Edmund C. Shorey u. Elbert C. Lathrop, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 1680 [1910].

[15]) Schulze u. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 318 [1903].

	Pentosan	Methylpentosan
Pferdezahnmais[1])	4,60%	0,94%
Göttinger Weizen	6,93%	1,72%
Göttinger Roggen	8,41%	1,69%
Pfauengerste	9,04%	1,96%
Göttinger Hafer	12,39%	1,52%
Holzpilze:		
Polyporus fomentarius	2,58%	1,74%
Polyporus pinicola	5,11%	2,21%
Polyporus hirsutus	4,62%	2,08%
Polyporus fulvus	4,10%	1,01%
Daedalea quercina[1])	3,05%	1,17%

Angaben über das Vorkommen von Methylpentosan:

In den Nadeln der gemeinen Kiefer (Pinus silvestris)[2]); im Mark von Juncus effusus L. var. decipiens Buch.[3]); in den Knollen des Knabenkrautes (Orchis Morio L.) (Salep)[4]); in den Blättern der Weißbirke (Betula alba L.)[5]); im Kirschgummi[4]).

In Roggenkleie (Secale cereale L.)[6])	1,75%
In den Endospermwänden der Samen der amerikanischen Steinnußpalme (Phytelephas macrocarpa R. et P.)[7])	1,56%
In den Endospermwänden der Samen der polynesischen Steinnußpalme (Coelococcus carolinensis)[7])	0,83%
In der Rinde der Stieleiche (Quercus pedunculata Ehrh.)[8])	2—2,5%
Im Holz der Stieleiche (Quercus pedunculata Ehrh.)[8])	2,3 %
Gummi von Anogeissus latifolius Wall[9])	7,64%
Schleim der Rinde von Ulmus fulva[9])	10,26%

In Fomes fomentarius und Xylaria polymorpha[10]).

Bestimmung: Die Kröbersche Methode[11]) läßt sich erheblich abkürzen, wenn das Ausfällen in der Wärme (80—85°) vorgenommen wird[12]). Die Reaktion verläuft dann annähernd nach der Gleichung: $C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_4O_2 + 3\,H_2O$. Die gesuchte Menge Furfurol erhält man, wenn man zum gefundenen Phloroglucid noch 1 mg für das in Lösung gebliebene hinzurechnet und dann mit 0,571 multipliziert. Man erhält sehr gute Werte, wenn nur Furfurol zugegen ist. Bei Gegenwart von Methylfurfurol, was bei Naturprodukten, in denen neben Pentosan fast immer Methylpentosan vorkommt, wohl stets der Fall ist, wendet man besser die Kröbersche Methode an. Man destilliert die zu analysierende Substanz mit verdünnter Säure, bringt 50 ccm des auf 400 ccm aufgefüllten Destillats in einen Kolben, macht unter Abkühlung mit Natronlauge schwach alkalisch, setzt Fehlingsche Lösung hinzu, fällt auf 100 ccm mit Wasser auf, kocht 35 Minuten am Rückflußkühler und bestimmt das abgeschiedene Kupferoxydul gewichtsanalytisch oder das noch anwesende Cuprisalz jodometrisch. Aus dem Resultat dieser Bestimmung ergibt sich, wieviel Furfurol im Destillat enthalten war, und hieraus läßt sich der Pentosangehalt der untersuchten Substanz berechnen[13]). Einen einfachen Destillieraufsatz bei der Pentosanbestimmung hat Tischtschenko[14]) vorgeschlagen.

---

[1]) Migaku Ishida u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **59**, 59—67 [1911].
[2]) Rawn Sollied, Chem.-Ztg. **25**, 1138 [1901].
[3]) Oshima, Journ. of Sapporo Agric. College **2**, 87 [1906].
[4]) Widtsoe u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 143 [1900].
[5]) Ravn Sollied, Chem.-Ztg. **25**, 1138.
[6]) Sebelin, Chem.-Ztg. **30**, 401 [1906].
[7]) Ivanow, Journ. f. Landwirtsch. **56**, 217 [1908].
[8]) Mann, Krüger u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **9**, 33 [1896]. — Sebelin, Chem.-Ztg. **30**, 401 [1906].
[9]) Wolfgang Schirmer, Archiv d. Pharmazie **250**, 230—251 [1912].
[10]) J. L. Wichers u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 238—242 [1910].
[11]) Kröber, Journ. f. Landwirtsch. **48**, 357 [1901].
[12]) K. H. Böddener u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 232—237 [1910].
[13]) J. Th. Flohil, Chemisch Weekblad **7**, 1057—1063 [1910].
[14]) Johann Tischtschenko, Journ. f. Landwirtschaft **97**, 229—230 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 471.

Die Trennung von Methylpentosanen durch Ausziehen des Phloroglucidgemisches mittels Alkohol läßt sich praktisch mit einem nach dem Soxhletschen Prinzip konstruierten Apparat ausführen [1]).

Die Bestimmung der Pentosane im Boden als Furfurolphoroglucid ist nicht genau, da auch in den Nucleinen Pentosen vorkommen und in zahlreichen Böden sich sicher auch Nucleine finden [2]).

Physiologische Eigenschaften: Das Verhältnis von Pentosan und Methylpentosan ist bei Sojabohnen und bei Mais als wirkliche spezifische Konstante anzusehen. Der Mittelwert betrug bei Sojabohne 6,18 (6,04—6,30) und bei Mais 5,40 (5,37—5,42) [3]).

Ravenna und Montanari [2]) beobachteten an Vicia faba minor während des Tages eine Tendenz zur Zunahme an dem absoluten Gehalt an Pentosanen, während der Nacht dagegen eine Abnahme. Die den Blättern dargereichten Zucker (Glucose, Fructose, Rohrzucker) bewirken bemerkenswerte Zunahmen an dem Gehalt an Pentosanen. Ausschluß der Chlorophylltätigkeit und Abwesenheit von kohlensäurehaltigen Nährsubstanzen bedingen Abnahme an Pentosangehalt [4]). Die Pentosane entstehen nach diesen Untersuchungen offenbar aus den Zuckerarten und haben außer anderen Funktionen auch die, als Reservematerial zu dienen [4]).

Bei der Keimung im Dunkeln steigt der Pentosangehalt nur wenig mit dem Fortschritt der Keimung. Bei der Lichtkeimung ist die Pentosanbildung stark erhöht [5]).

Die Kotyledonen der mehrwöchigen (etwa 3 Wochen alten) Keimpflanzen von Glycine hispida und Phaseolus vulgaris lieferten etwa ebensoviel Pentosan und Methylpentosan wie die Kotyledonen der Samen. Diese Kohlenhydrate dienen daher im allgemeinen nicht als Reservenahrung, sondern nur als Skelettsubstanz. Ein Teil von ihnen scheint erst dann als Nährstoff zu dienen, wenn die leicht verwendbaren Nährstoffe erschöpft sind, wie Beobachtungen an älteren Bohnenkeimlingen, die sich etwa 6—8 Wochen in nährstofffreiem Sande entwickelt hatten, zeigten. Bei diesen lieferten die von den Hypokotylen abgefallenen Kotyledonen weniger Pentosane und Methylpentosane als die Kotyledonen der Samen, und zwar waren relativ mehr Methylpentosane als Pentosane verbraucht [6]). An Pentosanen werden etwa 50% aus der Saat von den Weizenkeimlingen in den ersten 2 Wochen absorbiert und etwa ebensoviel neugebildet [7]).

L. Bernardini und F. Galluccio [8]) studierten die Bildung von Pentosanen bei der Keimung der Samen unter Lichtabschluß und im Lichte. Bei den im Dunkeln gekeimten Pflanzen steigt der Pentosangehalt nur wenig mit dem Fortschritt der Keimung. Bei der Lichtkeimung ist die Pentosanbildung stark erhöht [8]). Über den Ursprung und die physiologische Funktion der Pentosane hat Ravenna [9]) Untersuchungen angestellt.

C. Pflanzenschleime (Bd. II, S. 65).

Agar-Agar (Bd. II, S. 73).

Physiologische Eigenschaften: Einer Anhäufung des Agars im Ozean wird durch das Vorkommen agarlösender Bakterien im Meere vorgebeugt. Bei Abbau durch das wirksame Bacillus gelaticus entstehen lösliche, Fehlingsche Lösung reduzierende Stoffe, die als Kohlenstoffquelle für Stickstoffsammler in Betracht kommen [10]). Wird durch Bacterium betae viscosum,

---

[1]) Migaku Ishida u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **59**, 59—67 [1911].

[2]) Edmund C. Shorey u. Elbert C. Lathrop, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 1680 [1910].

[3]) Guido Borghesani, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 77—79 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 232.

[4]) C. Ravenna u. O. Montanari, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5], **19**, II, 202—207 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1230.

[5]) L. Bernardini u. F. Galluccio, Stazioni sperm. agrarie ital. **45**, 874 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 179.

[6]) K. Miyake, Journ. of the College of Agric. Tohuku Univ. **4**, 327—335 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 440.

[7]) J. A. Le Clerc u. J. F. Breazeale, U. S Departm. of Agric. Bureau of Chemistry Bull. **138**, 15. Juli [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2135.

[8]) L. Bernardini u. F. Galluccio, Stazioni sperim. agrarie ital. **45**, 874 [1912].

[9]) C. Ravenna, Gazz. chim. ital. **41**, II, 115—129 [1911].

[10]) Hans u. Ernst Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **26**, 227—231 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 857.

Bacillus gelaticus[1]) und durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen verflüssigt[2]). Es gelingt mit großer Regelmäßigkeit, durch Digerieren von Agar mit Meerschweinchenserum akut tödliches Anaphylatoxin zu erhalten[3]).

Algin[4]) (Bd. II, S. 75).

Vorkommen: In Ascophyllum nodosum, Fucus vesiculosus und Laminaria digitata.

Darstellung: Die an der Luft getrockneten zerkleinerten Thallusteile werden mit Wasser übergossen, einige Tage in Gegenwart von Toluol bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das Filtrat mit bis 0,1% Salzsäure versetzt, der dabei entstehende Niederschlag durch ein Leinentuch abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Das Produkt wird durch wiederholtes Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt, mit Alkohol behandelt und getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist nach dem Trocknen in Wasser nahezu vollkommen unlöslich, löst sich aber leicht bei Zusatz von Natronlauge. Die Lösung ist sehr schleimig. Eine schwach essigsaure Alginlösung zeigt folgende Fällbarkeitsverhältnisse: Wird von Mineralsäuren und stärkeren organischen Säuren gefällt, von schwächeren organischen Säuren (auch Essigsäure) erst nach Zusatz einer hinreichenden Menge Neutralsalze. Wird von Alkohol und Eisessig, in hinreichender Menge zugesetzt, gefällt. Wird von Chlorcalcium, Bariumchlorid, Zinksulfat, Kupfersulfat, Silbernitrat, Eisenchlorid und Bleiacetat gefällt. Wird von Magnesiumsulfat und Quecksilberchlorid nicht gefällt. Wird von Leimlösung gefällt; der Niederschlag löst sich bei Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung wieder auf. Eine alkalische oder essigsaure Alginlösung ist optisch linksdrehend. Wird von Chlorzinkjod nicht gefärbt. Es gibt die Phloroglucin-Salzsäurereaktion und Orcin-Salzsäurereaktion auf Pentosen; wird von Salpetersäure nur mit Schwierigkeit oxydiert und gibt dabei keine Schleimsäure. Die Untersuchung der Zuckerarten, die bei der Hydrolyse des Algins entstehen, ist nicht abgeschlossen.

Fukoidin.[5])

Vorkommen: In Ascophyllum nodosum, Fucus vesiculosus, Laminaria digitata.

Darstellung: Ein Wasserextrakt der Algen wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der hierbei erhaltene Niederschlag, welcher das Fukoidin enthält, wird abfiltriert, gut ausgewaschen und dann in einer geringen Menge Salzsäure gelöst. Nach dem Abfiltrieren des Chlorbleies wird das Filtrat mit Alkohol gefällt. Das Chlorblei läßt sich oft nur mit Schwierigkeit abfiltrieren. Es ist dann am besten, die Lösung einige Tage ruhig stehen zu lassen, wobei das Chlorblei gut sedimentiert. Der Niederschlag wird wieder in etwas Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. Dieses Verfahren wird noch einigemal wiederholt. Schließlich wird der Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe Substanz. Die wässerige Lösung wird von Bleiessig, nicht aber von Bleizucker gefällt. Sie wird von Leimlösung nach Zusatz von Essigsäure gefällt; der Niederschlag löst sich bei Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung wieder auf. Ist optisch linksdrehend. Wird von Chlorzinkjod nicht gefärbt. Gibt die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion und die Orcin-Salzsäure-Reaktion auf Pentosen. Die Untersuchung der Zuckerarten, die bei der Hydrolyse entstehen, ist nicht abgeschlossen.

Laminarin[6]) (Bd. II, S. 75).

Vorkommen: In den Fucosanblasen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, geschmackloses Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in abs. Alkohol, ziemlich leicht löslich in 50 proz. Alkohol. Aus der Lösung in 75 proz. Alkohol fällt es bei langsamer Abkühlung in Form zusammengeballter Kügelchen aus. Es wird von Jod nicht gefärbt. Die wässerige Lösung wird von ammoniakalischem Bleiessig gefällt, löst Kupferhydroxyd und reduziert diese Lösung schwach beim Kochen. Barfoeds Reagens wird nicht reduziert; $[\alpha]_D$ = etwa $-13°$. Gibt bei der Hydrolyse nur d-Glucose[6]).

---

[1]) Panek, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1905**, 5.
[2]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].
[3]) Ernst Nathan, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. I. Teil **17**, 478—486 [1913].
[4]) Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 192—193 [1913].
[5]) Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 194—195 [1913].
[6]) Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 171—197 [1913].

Andere Algenschleime (Bd. II, S. 75).

Ceramium-Schleim aus Ceramium rubrum und **Furcellaria-Schleim** aus Furcellaria fastigiata dürften miteinander sehr nahe verwandt sein, wahrscheinlich auch mit dem **Carrageen-Schleim.** Die Lösung dieses Schleims erstarrt ebenfalls bei Abkühlung und wird von Ammoniumsulfat gefällt. Der **Dumontia-Schleim** aus Dumontia filiformis repräsentiert deutlich eine ganz andere Gruppe unter den Florideen-Schleimen, eine Gruppe, deren Lösung bei Abkühlung nicht erstarrt und nicht von Ammoniumsulfat gefällt wird[1]).

Fucosan (Bd. II, S. 76).

Spaltet nach Kylin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker ab, gehört demnach nicht zu den Kohlenhydraten[2]).

Schizophycose (Bd. II, S. 76).

Soll in der Hüllensubstanz einiger Schizophyceen enthalten sein[3]).

Lichenin (Bd. II, S. 76).

Physiologische Eigenschaften: Die mit licheninhaltiger Nahrung gefütterten Kaninchen zeigten bei länger dauernder Zufuhr von sog. isländischem Moos (2 Tage bis 5 Monate) in der Regel (15 positive, 4 negative Fälle) Auftreten oder Verstärkung von fermentativer Licheninspaltung. Dieselbe erreichte in einzelnen Fällen hohe Grade (nach 48stündigem Digerieren und 100stündigem Gären bis zu einer CO_2-Entwicklung entsprechend 0,85% Traubenzucker), blieb aber stets unvollständig. Auf Lichenin wirksame Extrakte spalten auch Inulin (s. dort), und zwar bald stärker, bald gleich, bald schwächer wie Inulin selbst[4]). Bei längerer Fütterung (3—6 Wochen) von Kaninchen mit einer licheninhaltigen Nahrung (isländisches Moos) gewannen die Extrakte die Wirksamkeit, Lichenin zu spalten. Die nach längerer Fütterung von inulinreicher Nahrung gewonnenen inulinspaltenden Extrakte wirkten auch auf Lichenin hydrolytisch[4]).

Andere Pflanzenschleime (Bd. II, S. 79).

In der Wurzel von Asphodelus Kotschyi (Kurdistan) (Radix corniolae) 51%[5]). In der Zwiebel von Erythronium Dens canis[6]). Viel Schleim ist in der Zwiebel des Schlangenlacks (Ophiopogon japonicus Her.) vorhanden[7]). In den Wurzelknollen von Dioscorea japonica Thbg. reichlich[8]). Viel Schleim enthalten Cirrhopetalum cornutum Lindl.[9]) und die Knollen von Aplectrum hiemale Nutt.[10]). In der Rinde von Ulmus effusa Willd.[11]). In der Eichenmanna („Gueze-elefi" aus Quercus infectoria Oliv., Quercus mannifera Lindl., Quercus Vallonea Kotsch., Quercus persica Jaub. et Spach etc.) neben 7,5% Wasser 10% bei der Oxydation Schleimsäure liefernder Schleim[12]).

---

1) Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 194—196 [1913].
2) Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 171—197 [1913].
3) J. Virieux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 334—335 [1910].
4) Armin v. Tschermak, Biochem. Zeitschr. **45**, 452—462 [1912].
5) Dragendorff, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **4**, 145 [1865] — Paschkis Pharmaz. Post **13**, Nr. 16 [1880].
6) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie [3] **13**, 7 [1878]. — Fristedt, Upsala Läkaref Förhandl. **13**, 266 [1878].
7) Schär, Archiv d. Pharmazie **5**, 535 [1874].
8) Ishii, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **45**, 434 [1895]; Journ. College of Agric. Tokyo Bull. **2**, 97 [1894].
9) Boorsma, Bull. Inst. Bot. Buitenzorg **14**, 37 [1902].
10) Paschkis, Pharmaz. Post **13**, 16 [1880].
11) Johannsen, Beiträge zur Chemie der Eichen-, Weiden- u. Ulmenrinden. Diss. Dorpat 1875.
12) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **46**, 427 [1908].

In den Blättern und Stengeln der Mauerpfeffers (Sedum acre) mit Gummi zusammen[1] 30,56%
In der Manna von Cotoneaster nummularia Fisch. et Meyer (Persien, Afghanistan und Nordafrika) bei der Oxydation Schleimsäure liefernd[2] . . . . 24,2 %
In den Samen der Quitte (Cydonia vulgaris Gers.)[3] . . . . bis 20 %
Im Eucalyptus-Manna (var. Eucalyptus Gunnii Hook) (oxydiert Schleimsäure liefernd)[2] . . . . 3,2 %

Schleim der Wurzel von Althaea officinalis.[4]) Besteht aus Pentosan und Hexosan, welch letzteres bei der Hydrolyse Galaktose und Glucose liefert, wobei Glucose überwiegt. Ermittelt wurden 5,47% Pentosan, 8,21% Galaktan und 21,05% vergärbarer Zucker, als Glucose berechnet.

Schleim des Markes von Sassafras variifolium.[4]). Weißliche, leichte, schwer pulverisierbare Masse. Unlöslich in Wasser, Kupferoxydammoniak, Chloralhydrat, Säuren und Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure unter teilweiser Verkohlung. Quillt in Wasser und Kupferoxydammoniak auf; dreht nach rechts. Besteht zu 50% aus Pentosan und Hexosan, die Arabinose und Glucose liefern. Ermittelt wurden 5,99% Glucose und 50,72% Pentosan.

Schleim der Rinde von Ulmus fulva.[4]). Besteht zu etwa 60% aus Pentosan, Methylpentosan und Hexosan, welch letzteres Galaktose, Fructose und Glucose liefert. Ermittelt wurden 12,18% Pentosan, 10,26% Menthylpentosan, 26,25% Galaktan und 13,72% vergärbarer Zucker als Glucose berechnet[4]).

D. Pektinstoffe (Bd. II, S. 80).

Pektin (Bd. II, S. 80).

Vorkommen: In Birnen (Pyrus communis L.)[5]) neben 83,83% Wasser . . . 3,79%[6])
Im Fruchtsaft der Walderdbeere (Fragaria vesea L.)[7]) 0,56%
In Himbeeren (Rubus Idaeus L.)[8]) im Mittel neben 85,12% Wasser 1,45%
In den Früchten des Brombeerenstrauches (Rubus fruticosus L.) neben 84,9% Wasser[9]) 1,44%
In der Pfirsiche (Prunus persica Sieb. et Zucc., Amygdalus persica L., Persica vulgaris D. C.) neben 82,96% Wasser[10]) 0,48%
In Zwetschen, Pflaumen (Prunus domestica L.) im Mittel neben 81,62% Wasser[11]) 4,19%

Viel Pektin ist in den Früchten von Mespilus germanica L. (Mispel) enthalten[12]).
In der Intercellularsubstanz der Erdbeeren (Fragaria elatior L.)[5]), der Himbeere (Rubus Idaeus L.)[5]).

In Wacholderbeeren (Juniperus communis L.)[13]) . . . . 0,74—1,6%
Handels-Wacholderbeeren aus Mähren[14]) 1,64%

---

[1]) Mylius, Archiv d. Pharmazie **201**, 97 [1891]. — Oben u. Wagner, Deutsche med. Ztg. **1885**, 99.
[2]) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **46**, 427 [1908].
[3]) Kirchner u. Tollens, Pharmaz. Centralhalle **16**, 106 [1875]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 215 [1875].
[4]) Wolfgang Schirmer, Archiv d. Pharmazie **250**, 230—251 [1912].
[5]) Tschirch, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 237 [1907].
[6]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 823—889.
[7]) Kayser, Repertorium d. analyt. Chemie **1**, 289 [1883].
[8]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 838.
[9]) Lupp bei Fresenius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 219 [1857].
[10]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 611.
[11]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 832.
[12]) Vincent u. Delachanal, Bull. de la Soc. chim. **34**, 218 [1880]; Compt. rend. de l'Acad. d s Sc. **116**, 486 [1892].
[13]) Roder, Mitt. d. Schweiz. Apoth.-Vereins **2**, 59 [1851].
[14]) Franz, Zeitschr. f. Nahrungsmittelchemie u. Hyg. **6**, 73 [1892].

In den Früchten der Schmeerwurz (Tamus communis L.)[1]. Im Rhizom des chinesischen Rhabarbers (Rheum officinale Baill.)[2]. In der Zuckerrübe[3]. In den Samen der Paeonia peregrina Retz.[4]. Im Macis (Samenmantel der Muskatnuß, Myristica fragrans Houtt.)[5]. In der Wurzel des Unterkohlrabi Brassica napobrassica Mill., Brassica Napus var. napobrassica, Brassica campestris var. napobrassica L., ein neben Pentosan vermutlich Galaktose lieferndes Pektin[6].

In Johannisbeeren (Ribes rubrum L.) neben 84,31% Wasser[7] 1,47%
(Liefert bei der Hydrolyse Pentosen.)[6]
Stachelbeerpektin in den Früchten von Ribes grossularia L.[8] 0,329%
(Von $[\alpha]_D = +194°$; gibt bei der Hydrolyse Arabinose.)
In den Früchten der Stachelbeere (Ribes grossularia L.)[9] neben 85,61% Wasser 1,13%
In den Früchten der japanischen Mispel (Eriobotrya japonica Lindl., Mespilus japonica Thbg.)[10] . . . . 3,3 %
Im Apfel (Pirus malus L.) neben 84% Wasser[11] . . . . 0,4 %

In der Intercellularsubstanz der Stachelbeeren (Ribes grossularia L.)[12] und der Quitte (Cydonia vulgaris Pers.)[12]. In der Rinde des orientalischen Storax (Liquidambar orientalis Mill.)[13]. In den Früchten der Quitte (Cydonia vulgaris Pers.)[14], ein Arabinose und Galaktose lieferndes Pektin. Im Apfel (Pirus malus L.), bei der Hydrolyse anscheinend Arabinose liefernd[15].

Die Membran der siphonführenden Meeresalgen, z. B. der Caulerpaceen, Bryopsidaceen, Derbesiaceen, Codiaceen, besteht aus einem Gemisch von Pektin und Callose[16].

Physiologische Eigenschaften: Das Pektin aus dem Mark des Apfels, das 57,5% reduzierende Zucker, 36% Pentosane und 46% Galaktane enthielt, wurde durch Darmbakterien zerstört. Als Endprodukt dieser Umwandlung traten keine reduzierenden Zucker auf[17]) Malz und Takadiastase hydrolysieren das Pektin nicht[17].

Physikalische und chemische Eigenschaften verschiedener Pektine: Aucubapektin.[18]) Wird gewonnen durch Erhitzen des pulverisierten Fruchtfleisches von Aucuba mit Wasser auf dem Wasserbade, Einengen des Auszuges und Fällen mit 90 proz. Alkohol. Das Rohprodukt wird durch Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt. Schwach bräunlich gefärbtes Pulver. Enthält 6,86% Wasser. Leicht löslich in Wasser, reduziert Fehlingsche Lösung nicht; zeigt alle Eigenschaften der Pektine. $[\alpha]_D = +217,3°$ (0,530 g gelöst in 100 ccm), bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz. Liefert bei der Hydrolyse Arabinose und Galaktose.

Pektin der süßen Orangen.[18]) Man gewinnt es aus dem zuvor mit siedendem Alkohol extrahiertem sogenannten Albedo des Pericarps durch Extraktion mit Wasser. Weißliches Pulver, enthält 5,78% Wasser. Löslich in Wasser. $[\alpha]_D = +176,6°$, bezogen auf aschefreie Trockensubstanz. Gibt bei der Hydrolyse Arabinose und Galaktose.

---

[1]) Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 536 [1907].
[2]) Heuberger, Diss. Bern 1902. — Brandes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 85 [1834]; Archiv d. Pharmazie **6**, 11 [1836]. — Schossberger u. Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **50**, 196 [1844].
[3]) Andrlik, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **19**, 101, 323 [1894].
[4]) Dragendorff u. Stahre, Archiv d. Pharmazie **214**, 412, 531 [1879].
[5]) Brachin, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **18**, 16 [1903].
[6]) Tromp de Haas u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 278 [1895].
[7]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 833, 883.
[8]) E. Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6], **9**, 281 [1899]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1241 [1899].
[9]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 834,
[10]) Takahashi, Bull. College of Agric. Tokyo **7**, 111 [1906].
[11]) Browne jun., Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**, 869 [1901].
[12]) Tschirch u. Rosenberg, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 237 [1907].
[13]) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 945 [1882].
[14]) Javillier, Journ. de Pharm. et de Chim. **9**, 163 u. 513 [1899]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1241 [1899].
[15]) Tromp de Haas u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 278 [1895]. — Tschirch, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 237 [1907].
[16]) Robert Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 475—477 [1913].
[17]) Edward C. Schneider, Amer. Journ. of Physiol. **30**, 258—270 [1912].
[18]) V. Harlay, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 344—347 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1725.

Pektin aus Verbascum Thapsus.[1]) Die zuvor mit Alkohol erschöpften Wurzeln von Verbascum Thapsus werden im Autoklaven bei 105—110° mit Wasser ausgezogen und der Auszug mit salzsäurehaltigem Alkohol gefällt. Ausbeute 0,66% der frischen Wurzel. Graues, in Wasser leicht lösliches Pulver mit 6% Aschegehalt. $[\alpha]_D$ der aschefreien Trockensubstanz = +158,45° (0,0094 g gelöst in 25 ccm Wasser). Die wässerige Lösung koaguliert unter dem Einfluß von Bleiessig, Barytwasser, Kalkwasser, Ferrisulfat und Pektase. Gibt mit Salpetersäure Schleimsäure, mit verdünnter Schwefelsäure Arabinose.

Pektin aus Kalmia latifolia.[1]) Die zuvor mit Alkohol erschöpften Blätter von Kalmia latifolia liefern bei der Behandlung mit Wasser im Autoklaven bei 105—110° mit Wasser und Ausfällen des Auszuges mit salzsäurehaltigem Alkohol das Pektin. Schmutzigweises, in Wasser lösliches Pulver, welches 19,24% Wasser und 3,50% Asche enthält. $[\alpha]_D$ = +158,62° (0,1010 g gelöst in 25 ccm Wasser), bezogen auf aschefreie Substanz. Verhält sich wie das Pektin aus Verbascum Thapsus.

Protopektin (Bd. II, S. 83).

Vorkommen: In der Intercellularsubstanz der Johannisbeeren (Ribes rubrum L.)[2]), der Stachelbeeren (Ribes grossularia L.)[2]). In der Intercellularsubstanz der Quitte (Cydonia vulgaris Pers.), der Äpfel (Pirus malus L.)[2]), der Birne (Pirus communis L.)[2]), der Erdbeere (Fragaria elatior L.)[2]), der Walderdbeere (Fragaria vesca L.)[2]), der Himbeere (Rubus Idaeus L.)[2]).

Pektinsäure (Bd. II, S. 86).

Pektinsäure aus Citronenschalen wird durch Kaolin nur wenig, durch Kohle stark adsorbiert[3]).

E. Huminsubstanzen (Bd. II, S. 99).

Huminsäuren (Bd. II, S. 102).

Auf Grund von sehr ausgedehnten Untersuchungen schließen Tacke und Süchting, daß die Beweise für die Nichtexistenz der Humussäuren nicht stichhaltig sind, daß dagegen die von ihnen beigebrachten Beweismomente für die Säurenatur der Humussäuren sprechen[4]).

Darstellung: Die Humusstoffe können aus Ablaugen der Natroncellulosefabrikation, mit festem Natriumbicarbonat gefällt werden[5]).

Darstellung einer kolloidfreien Lösung von Ammoniumhumat[3]). Der natürliche Torf, welcher aus vermoderten Sphagnaceen besteht, wird zuerst mit reinem Wasser zu einem dicken Brei verrührt und dann unter Rühren bis zum Sieden des Wassers erhitzt. Man fährt mit diesem Kochen etwa eine halbe Stunde fort, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird, da die Masse nicht eintrocknen darf. Durch diese Behandlungsweise wird erreicht, daß ein Teil der Humuskolloide in unlösliche Modifikationen übergeht. Der warme Brei wird jetzt mit 4 normalem Ammoniak im Überschuß angerührt und über Nacht an einem warmen Platz bei etwa 80° stehen gelassen. Dadurch verbindet sich die unlösliche Humussäure mit Ammoniak zu Ammoniumhumat, aber gleichzeitig gehen auch kolloide Stoffe, teils mit, teils ohne Mitwirkung des Ammoniaks in Lösung. Unter diesen letzteren befinden sich harzartige Substanzen[7]). Durch Zentrifugieren wird der unlösliche Rest von der Flüssigkeit

---

[1]) Emile Verdon, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 347—353 [1912].

[2]) Tschirch u. Rosenberg, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 237 [1907].

[3]) Hans Euler u. Beth af Ugglas, Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol. **3**, Nr. 30 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1551.

[4]) Br. Tacke u. H. Süchting, Landwirtschaftl. Jahrbücher **41**, 717—754 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 940.

[5]) Erik Ludvig Rinman, Göteborg, D. R. P. Kl. 55b, Nr. 231, 254 vom 13. Juli 1910 (13. Februar 1911).

[6]) Sven Odén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 652 [1912].

[7]) Schreiner u. Shorey, U. S. A. Departm. of Agric. Bureau of Soils Bull. Nr. **53** [1909]; Nr. **74** [1910].

getrennt. Durch wiederholte Behandlung dieses Restes mit Ammoniak kann man aufs neue Humussäure entziehen, und erst nach 12—20 maliger Behandlung sind die in Ammoniak löslichen Bestandteile, praktisch genommen, entfernt. Die verschiedenen Ammoniakextrakte, welche eine braune, fast schwarze Flüssigkeit bilden, werden dann mit Natriumchlorid bis zur Konzentration 2 normal versetzt und der Ruhe überlassen. Die kolloiden Substanzen flocken hierbei aus; da aber die Koagula fast dasselbe spez. Gewicht wie die Flüssigkeit besitzen und sehr langsam sedimentieren, verfährt man am besten so, daß die Flüssigkeit eine Woche lang so gut wie möglich vor inneren Störungen geschützt wird, wobei sich das Koagulum auf dem Boden ansammelt. Dann wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abgehebert. Sie wird auf dem Wasserbade eingeengt, bis sich festes Kochsalz abzuscheiden beginnt, dann heiß filtriert, mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt und stehen gelassen. Dabei scheidet sich eine schleimige, dunkelschwarzbraune Fällung, welche die freie Humussäure nebst harzigen Substanzen enthält, und durch Zentrifugieren entfernt wird. Die Fällung wird wiederholt (5—6 mal), jedoch nicht ins Unbegrenzte fortgesetzt, mit siedendem Alkohol gewaschen. Auf 1 g Humussäure werden am besten etwa 100 ccm Alkohol verwendet. Diese Humussäure wird dann in Ammoniak gelöst.

Darstellung einer Suspension reiner Humussäure. Die Ammoniumhumatlösung wird durch Salzsäure im Überschuß gefällt. Dadurch koaguliert die freie Humussäure. Zwecks Entfernung der Salze wird die Säure zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann die Humussäure durch Zentrifugieren abgetrennt. Man kann nun ziemlich leicht durch Auswaschen mit Wasser und darauffolgendes Zentrifugieren die Salzsäure entfernen. Mit abnehmendem Salzsäuregehalt beginnt die Säure in kolloide Suspension überzugehen; durch langwieriges Zentrifugieren kann man die Humussäure größtenteils als Bodensatz abtrennen. Man erleidet jedoch durch die nicht sedimentären Teilchen einen Verlust an Material. Zum Auswaschen von 1 g Humussäure werden jedesmal 200 ccm Wasser verwendet.

Physiologische Eigenschaften: Hudig[1]) stellte Kulturversuche mit einigen selbstbereiteten Humusarten an. Mazé stellte fest, daß durch die Wurzeln der Maispflanzen durch Ammoniak neutralisierte Humussäure absorbiert und assimiliert wird. Wenn die Humussubstanzen durch die grünen Pflanzen assimiliert werden; dies geschieht nach Molliard[2]) nur in ganz unbedeutendem Maße. Durch Zusatz von 2‰ Ammoniumhumat wird das Verschwinden von Rohrzucker, Glucose und Fructose durch die Mikroben des zähe gewordenen Apfelweins gesteigert[3]). Die aus dem Boden gewonnenen Humussäuren begünstigen in Beijerinckscher Mannitlösung sowohl die Azotobacterentwicklung als auch die Stickstoffsammlung. Die Humussäure wirkt dabei nicht als solche, sondern das ihr beigemengte Eisen ist Träger der Reizwirkung. Die Kieselsäure wirkt dabei etwas mit[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften. Physikalische und chemische Eigenschaften der Alkalihumate[5]). Als Gründe, welche zusammen genommen die nichtkolloide Natur der Alkalihumate beweisen, seien erwähnt: 1. Die ultramikroskopische Untersuchung, welche keine sichtbaren Teilchen erkennen läßt. Daß ein äußerst schwacher Lichtkegel erscheint, macht nur wahrscheinlich, daß die Molekulargröße ziemlich groß ist, da ja die Lösungen hochmolekularer Stoffe nach den Untersuchungen Lobry de Bruyns[6]) oft einen Lichtkegel zeigen. 2. Die Unmöglichkeit, durch konzentrierte Salzlösungen (Natriumchlorid, Kaliumchlorid) weder Ausflockung hervorzurufen noch das ultramikroskopische Bild zu verändern. 3. Die große Diffusionsfähigkeit durch Pergamentpapiermembranen und die leichte Filtrierbarkeit durch Chamberlain-Filtrierkerzen. 4. Die Beständigkeit der Lösungen beim Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat[7]). Die Leitfähigkeit der Humatlösungen ist bedeutend größer als die der reinen Ammoniaklösung.

Eigenschaften der Humussäure: Durch fortschreitendes Waschen nimmt die Humussäure einen Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit von ca. $0,7 \times 10^{-5}$ (wenn man die Leitfähigkeit des Wassers in Abzug bringt) an. In Wasser aufgeschlämmt, gibt die Humussäure eine langsam sedimendierende Suspension[5]). Die Humussäure ist eine echte Säure. Als Äquivalentgewicht aus dem Natriumsalz ergibt sich etwa 340, aus dem Calciumsalz etwa 345.

---

[1]) J. Hudig, Van Bemmelen-Festschrift 1910, S. 308—321. Chem. Centralbl. **1911**, I, 1002.
[2]) Marie Molliard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 291—294 [1912].
[3]) E. Kayser, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1871 [1911].
[4]) Th. Remy u. G. Rösing, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **30**, 349—384 [1911].
[5]) Sven Odén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 652 [1912].
[6]) Lobry de Bruyn, Recueil de traveaux chim. des Pays-Bas **19**, 251 [1900]; **23**, 155 [1904].
[7]) Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 662 [1902].

Die elektrische Leitfähigkeit der Natriumhumatlösungen ist analog den anderen organischen Natriumsalzen und zeigt keine abnormen Werte. Wird die gereinigte freie Humussäure bei 100° getrocknet, so schwindet die geleeartige Masse stark und geht unter Wasserverlust in eine harte, spröde Substanz über, welche sich leicht zu einem schwarzen, glänzenden Pulver verreiben läßt. Dieses stellt eine Modifikation dar, welche sich mit Wasser nicht in Suspension überführen läßt und auch in Alkalien direkt löslich ist. Durch längere Einwirkung von Alkalien quillt sie darin auf und geht teilweise in Lösung unter Bildung des braungefärbten Alkalihumats. Mit dem Steigen der Leitfähigkeit infolge Bildung von Ammoniumhumat wird die anfangs farblose Flüssigkeit braun.

Die chemische Zusammensetzung der sog. natürlichen Humussäuren ist außerordentlich wechselnd und weist darauf hin, daß es keine bestimmte als Humussäure zu bezeichnende chemische Verbindung gibt. Es liegt stets ein Gemenge von kollodialen Zersetzungsprodukten mit teilweise noch konservierten Pflanzenstoffen vor. Möglicherweise sind in gewissen Fällen auch wirkliche Säuren in den Kolloidkomplex mit eingeschlossen. Das gewöhnliche „Humussäure" bezeichnete Fällungsprodukti alkalischer Bodenlösungen mit Mineralsäuren ist im Boden in dieser Form nicht vorhanden, sondern ein Laboratoriumserzeugnis. Die meisten sauren Eigenschaften der Humussäuren sind aber aus der Untersuchung dieses Laboratoriumsproduktes bekannt geworden. Die bei Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Kohlenhydrate und Eiweißkörper entstandenen künstlichen Humussäuren sind ebenfalls Gemenge und unter sich außerordentlich verschieden. Ihre chemische Zusammensetzung wechselt nach den Darstellungsmethoden. Da die verschiedenen künstlichen Humussäuren sich durch bestimmte chemische Kennzeichen von den natürlichen unterscheiden lassen, so können sie den natürlichen nicht gleichgestellt werden, wenn auch ähnliche Stoffe am Boden entstehen mögen. Übereinstimmend sind die natürlichen und künstlichen Humussäuren Kolloide[1]). Über Bildung und Eigenschaften der Humussäuren hat Ehrenberg[2]) Versuche angestellt. Weitere Versuche über Humussäuren hat Albert[3]) veröffentlicht.

Humussäure des Sphagnumtorfes.[4])

Die Resultate verschiedener Forscher über die Humussäuren sind bezüglich Zusammensetzung und Eigenschaften oft verschieden. Eine Ursache hierfür dürfte im Vorkommen kolloider Stoffe verschiedener Natur zu suchen sein, welche die Trennung einzelner Präparate erschweren, und die oft in größeren Mengen den zu analysierenden Substanzen als Verunreinigungen anhaften.

Süchting[5] trennte durch Ausfrierenlassen von Hochmoortorf die lediglich kolloidal gelösten Stoffe ohne Säurecharakter von den eigentlichen Säuren, deren weitere Reinigung dann durch fraktionierte Fällung ihrer Natriumsalze mittels Salzsäure erfolgte. Die so gewonnenen Säuren waren stickstoffhaltig, so daß die Annahme naheliegt, sie als Abbauprodukte von Eiweißstoffen zu betrachten. Tatsächlich erhielt Süchting durch Spaltung mit konz. Salzsäure Verbindungen, die den Geruch der Peptone und die kennzeichnenden Reaktionen von Eiweißspaltprodukten zeigten[6]).

Untersuchungen über die Humussäuren des Torfes haben Baumann und Gully[7]) angestellt. Über die Humussäuren des Bleisandes und des Ortsteines hat Hornberger Untersuchungen angestellt[8]).

---

[1]) A. Baumann, Mitteilungen der Königl. Bayr. Moorkulturanstalt **3**, 52—123 [1910]; Jahrbuch f. Mineralogie **1910**, I, 402—403; Chem. Centralbl. **1910**, II, 827.

[2]) Paul Ehrenberg, Chem.-Ztg. **34**, 1157—1158 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1773.

[3]) R. Albert, Zeitschr. f. prakt. Geol. **17**, 528—529 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 758.

[4]) Sven Odén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 652 [1912].

[5]) Süchting, Protokoll der 64. Sitzung der Zentral-Moorkommission vom 28. Februar bis 2. März 1910, Berlin.

[6]) R. Albert, Zeitschr. f. prakt. Geol. **19**, 72 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1002.

[7]) A. Baumann u. E. Gully, Mitt. d. kgl. Bayr. Moorkulturanstalt Heft 4, 1910; Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1760—1761 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1496.

[8]) R. Hornberger, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **73**, 221—233 [1910].

Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.

Von

Géza Zemplén-Budapest.

Stärkearten.

Stärke (Bd. II, S. 114).

Über die Geschichte der Stärke hat Herstein[1]) veröffentlicht.

Vorkommen. Stärke in Früchten:

Im Korn der gemeinen Mohrenhirse (Sorghum vulgare L.)[2]) . . . . bis 70%
Zuckerhirse (Sorghum saccharatum Pers.)[2]) . . . . 63—66%
Sorghum tartaricum Dari (Ägypten)[2]) . . . . 66—72%
Rispenhirse (Panicum miliaceum L.)[2]) . . . . lufttrocken 60,2%
Entschältes Korn der Klebhirse (Panicum miliaceum var. Breitschneideri Kcke.)[3]) 76%
Dasselbe mit Schale[3]) 60,34%
Körner der kleinen Kolbenhirse (Panicum germanicum Rhl.), geschält[4]) . 72,5—74,4%
Körner der kleinen Kolbenhirse (Panicum germanicum Rhl.), nicht geschält[4]) 56,7—62,5%
Reis (Oryza sativa L.) geschält[2]) . . . . 75—80%
Klebreis (Oryza glutinosa Lour.)[5]) 76%
Kanariengras (Phalaris canariensis L.)[6]) 54,4%
Hafer (Avena sativa L.)[7]) . . . . 50—60%
Gerste (Hordeum sativum Jess.)[8]) . . . . 56—66%
Roggen (Secale cereale L.)[9]) . . . . 58,7—62,7%
Weizen (Triticum sativum Lmk.)[8]) . . . . 58—76%
Im Fruchtfleisch der Mocayafrüchte der Macasubapalme (Acrocomia sclerocarpa Mart., Cocos aculeata Jacqu.)[10]) 8%
Im Bananenmehl neben 12,6—19,6% Wasser[11]) . . . . ca. 74%
Im Bananenmehl, wasserfrei[11]) . . . . ca. 83—85%
In den Früchten des Pfeffers (Piper nigrum L.) neben 12,74% Wasser[12]) . . . 37,62%

---

[1]) B. Herstein, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **3**, 158—163 [1911].
[2]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 568, 570, 1488.
[3]) Beutell u. Dafert, Chem.-Ztg. **11**, 136 [1887]. — Dafert, Landwirtschaftl. Jahrbücher **15**, 259 [1886].
[4]) Bersch, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **46**, 103 [1896].
[5]) O. Kellner, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **30**, 44 [1884].
[6]) Hanamann, Wittst. Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmazie **12**, 517 [1862].
[7]) F. Tangl, Korbuly u. St. Weiser, Landwirtschaftl. Jahrbücher **34**, 65 [1905].
[8]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1904, II, S. 1210.
[9]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1904, II, S. 472—474.
[10]) C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911. S. 74.
[11]) Schellmann, Der Pflanzer **1907**, II, 353.
[12]) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — Heberbrand, Journ. de Pharm. et de Chim. **16**, 345 [1903]. — Kraemer u. Gindall, Amer. Journ. of Pharm. **80**, 1 [1908]. — Graff, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **14**, 425 [1908].

In unreifen Fruchtstauden von Piper officinarum D. C. neben 10,09% Wasser[1]) 9,28%
In den Früchten der echten Kastanie (Castanea vesea Gaertn.)[2]) . . . . . . 16—34%
In den Eicheln (Früchte von Quercus pedunculata Ehrl. und Quercus sessiliflora Salisb.)[3]) . . . . bis 37%
Tatarischer Buchweizen (Fagopyrum tataricum Gaertn.)[4]), neben 10—14% Wasser . . . . ca. 44%
Mehlschmergel (Chenopodium Quinoa Willd,), Südamerika[5]) . . . . ca. 46,1%
Bombay-Muskatnuß (Myristica malabarica Lam.) neben 3,68% Wasser[6]) . . . 16,2%
Muskatnuß (Myristica fragrans Houtt.) neben 10,62% Wasser[7]) 23,49%
Beeren des Lorbeerbaumes (Laurus nobilis L.) neben 42,2% Wasser[8]) 22%

Stärke in Samen.

Buchweizen (Polygonum Fagopyrum L.), lufttrocken[9]) 67%
Zuckerrübe (Beta vulgaris L., var. Rapa)[10]) neben 9,66% Wasser 19,6%
Chinesischer Lotus (Nymphaea tetragona Ggi.) (Kern ohne Schale)[11]) 47%
Gelbe Teichrose (Nuphar luteum Sibth. u. Sm.)[12]) 44%
Weiße Teichrose (Nymphaea alba L.)[12]) 47%
Macis (Samenmantel der Muskatnuß Myristica fragrans Houtt.) neben 10,48% Wasser[13]) 31,73%
Myristica argentea Warbg.[14]) 29,25%
Macis (Samenmantel) von Myristica argentea Warbg.[15]) 8,75%
In der Trockensubstanz des Kernes von Gingko biloba[16]) 67,9%
Zirbelkiefer (Pinus Cembra)[17]) . . . . 1—3%
In den Samen der Malabar-Cardamome (Elettaria Cardamomum Mason.)[18]) . . 20—40%
Pfeffer (Piper nigrum) (weißer Pfeffer) neben 13,39% Wasser[19]) 54,4%

---

[1]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 935. — Wangerin, Pharmaz. Ztg. **48**, 453 [1903].

[2]) Frear, Sweetser u. Fries, Report of Pensylvania States College 1891, II. Teil. Agric. Experim. Station 173.

[3]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 622.

[4]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 573.

[5]) Völcker, Chemical Gazzette and News **1851**, 131. — Rusby, Bull. of Pharm. **1891**, 109.

[6]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 966.

[7]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 965. — Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — W. Busse, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **11**, 390 [1895]; **12**, 628 [1896]. — Warburg, Die Muskatnuß. Leipzig 1897.

[8]) Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. **10**, 36 [1824]; II, 3 [1825]. — Grosourdi, Journ. de chim. medicale **6**, 257 [1851].

[9]) Fleurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 357 [1896].

[10]) Strohmer u. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **35**, 12, 164 [1906]. — Stoklasa, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **35**, 159 [1906]; Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmens **21**, 583 [1896].

[11]) Fridolin, Untersuchung der Gerbstoffe von Nymphaea alba usw. Diss. Dorpat 1884. Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **23**, 393 [1884].

[12]) Grüning, Beiträge zur Chemie der Nymphaea usw. Diss. Dorpat 1881. Archiv d. Pharmazie **20**, 589 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, R. 969 [1883]. — Harley, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 49 [1905]. — Pizzetti, Malpighia **18**, 106 [1904].

[13]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 965. — Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — W. Busse, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **11**, 390 [1895]; **12**, 628 [1896]. — Warburg, Die Muskatnuß. Leipzig 1897. — Muter u. Hackmann, Pharmaz. Journ. **29**, 132 [1909].

[14]) W. Busse, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **11**, 390 [1895].

[15]) Winton, Ogden u. Mitchell, Jahresber. Connecticut Agric. experim. Station **1898**, 208; **1899**, 102.

[16]) Langley, Journ. of Amer. Chem. Soc. **29**, 1513 [1907]. — Senft, Pharmaz. Post **40**, 265 [1907].

[17]) E. Lehmann, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **29**, 257 [1890]. — Schuppe, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **19**, 520 [1880].

[18]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 961.

[19]) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — Heberbrand, Journ. de Pharm. et de Chim. **16**, 345 [1903]. — Härtel u. Will, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 567 [1907]. — Kraemer u. Gindall, Amer. Journ. of Pharm. **80**, 1 [1908]. — Graff. Zeitschr. f. öffentl. Chemie **14**, 425 [1908].

Kissi-Pfeffer (Piper Famechoni Heck) neben 14,6% Wasser[1]		38%
Brotbaum (Artocarpus incisa L.)[2]		40%
Voandzeia Poissoni A. Chev. (Kerstingiella geocarpa Harms)[3]		48,90%
Voandzeia subterranea Dup. Th.		58,30%
Johannisbrot (Ceratonia siliqua L.)[4]		62%

Stärke im Stamm bzw. Holz.

Holz des Birnbaumes[5]		3,07%
Rinde des Birnbaumes		7,41%
Im Mark von Medemia nobilis (Madagaskar)[6]	ca.	66,8 %

Über Stärkegehalt von Stamm und Wurzel von Pinus Laricio Poir. (Pinus maritima Sol., Pinus nigricans Host.) zu verschiedenen Jahreszeiten hat Leclerc du Sablon Untersuchungen angestellt[7]).

Stärke in Wurzeln, Rhizomen usw.:

In den Wurzelknollen der Erdmandel (Cyperus esculentus L.)[8]	ca.	29%
In der Zwiebel der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale L.)[9]	bis	21%
In der Zwiebel des Hundezahns (Erythronium Deus canis L.)[10]	ca.	51%
In der Zwiebel von Pancratium maritimum L.[11]		8—12%
In den Knollen von Dioscorea bulbifera (Ostindien, Java)[12]		3,7 %
In den Knollen von Dioscorea Batatas (Yamswurzel) neben 77—79% Wasser[13]		16,17%
In den Knollen von Dioscorea Macabita Jum. et Perr. neben 81,6% Wasser[14]		6,8 %
In den Knollen von Dioscorea sativa L. (Tropen)[15]		22—24,5%
Im Rhizom von Iris germanica L.[16]		57%
In den Feldzwiebeln von einer nicht näher bekannten Babiana-Species[17]		75%
Im Wurzelstock des Ingwers (Zingiber officinale Rose)[18]	bis	64%
Im Wurzelstock der Gelbwurzel (Curcuma longa L.)[19]		30—40%
Im Wurzelstock von Hedychium spicatum Sm. (Ostindien)[20]		52,3%
Im Rhizom der Zitterwurz (Curcuma Zedoaria Rosc.)[21] neben 16,68% Wasser	ca.	50%
Im Wurzelstock der Galangawurzel (Alpinia officinarum Haucc.)[22]	ca.	23%
Im Wurzelstock der Galangawurzel (in der Handelsware), neben 13,65% Wasser[23]		33,3%
Im Rhizom der Pfeilwurzel (Maranta arundinacea L.) neben 63% Wasser[24]		27%
In den Knollen des Knabenkrautes (Orchis morio L.) (Salep)[25]		27%

---

[1]) Barillé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1512 [1902].
[2]) C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911. S. 155.
[3]) Auguste Chevalier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1374 [1910].
[4]) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **19**, 569 [1904].
[5]) Angelo Manaresi u. Mario Tonegutti, Stazioni sperm. agrarie ital. **43**, 714—717 [1910].
[6]) Gallerand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1120 [1904].
[7]) Leclerc du Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1608 [1905].
[8]) Hell u. Twerdomedorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1742 [1889].
[9]) Comar, Journ. de Pharm. et de Chim. **29**, 47 [1885].
[10]) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie [3] **13**, 7 [1878]. — Fristedt, Upsala Läkaref Förhandl. **13**, 266 [1878].
[11]) De Philippe, Polytechn. Centralbl. **1863**, 1519.
[12]) Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **25**, 147, 182 [1847]. — J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 731.
[13]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 731.
[14]) E. Bourquelot u. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 494 [1908].
[15]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 734.
[16]) Flückiger, Pharmacognosie. 3. Aufl. 1891. S. 339.
[17]) Mathes, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 414 [1907].
[18]) Thresh, Archiv d. Pharmazie **20**, 372 [1882]; Pharmaz. Ztg. **29**, 670 [1884].
[19]) Leach, Journ. Chem. Soc. **96**, 1210 [1907].
[20]) Thresh, Deutsch-amer. Apoth.-Ztg. **5**, 560 [1884]; Pharmaceutical Journ. **43**, 36 [1884]. — Cooke, Pharmaceutical Journ. **30**, 603 [1871].
[21]) Arnst u. Hart, Zeitschr. f. angew. Chemie **6**, 136 [1893].
[22]) Thresh, Pharmaceutical Journ. **15**, 208 [1884]; Pharmaz. Ztg. **29**, 671 [1884].
[23]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903.
[24]) J. Macdonald, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **6**, 334 [1887].
[25]) Dragendorff, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **1865**, 154.

In der Wurzel der „Kawa-Kawa" (Piper methysticum Soost) neben 15% Wasser[1])	49%
Im Rhizom des chinesischen Rhabarbers (Rheum officinale Baill.)[2]) neben 10% Wasser	16%
Im Wurzelstock von Rheum australe Don.[3])	10,5%
Im Wurzelstock der Natterwurz (Polygonum Bistorta L.)[4])	29,5%
In den Knollen von Melocca tuberosa Lindl. (Columbien)[5]) über	33%
Rhizom der gelben Teichrose (Nuphar luteum Sobth. u. Sm.)[6])	18,7%
Rhizom der weißen Teichrose (Nymphaea alba L.)[6])	20,18%
Wurzeln der weißen Teichrose (Nymphaea alba L.)[6])	4%
Wurzel von Paeonia peregrina Retz[7]) neben 15,69% Wasser	14—25%
Wurzel von Stillingia silvativa Müll. neben 15,5% Wasser[8])	23,7%
In der Zwiebel von Zygaednus intermedius[9])	23,50%

Stärke in Blättern:

Campherbaum (Cinnamomum camphora Nees.)[10])	14,34%

Papierproben enthalten 0—4,7% Stärke[11]).

Voigt gelang es nicht, bei der von ihm benutzten Versuchsanordnung Stärkekörner im Urin nachzuweisen[12]), im Gegensatz zu Verzár, der solche gefunden hatte[13]).

Bildung (Bd. II, S. 119): Vermengt man reine, entmineralisierte Stärke mit geeigneten Mineralstoffen, so kann man zu allen bekannten Stärkeformen gelangen. Es sind daher alle Modifikationen, welche die Stärke in den natürlichen Stärkekörnern und in den Kleistern zeigt, wahrscheinlich auf Beimengungen von verschiedenen Mineralstoffen zurückzuführen[14]).

Die Beschattung während der Reifeperiode soll den Stärkegehalt des Weizenkorns etwas erhöhen[15]).

Entstärkte Rübenblätter können Rohrzucker, Glucose, Fructose aufnehmen und Stärke bilden. Aus Glycerin, Raffinose, Maltose, Galaktose, Mannose, Sorbose und Rhamnose vermögen die Blätter von Beta ebenfalls, meist allerdings nur in sehr geringer Menge, Stärke zu bilden. Dagegen gilt dies nicht von Arabinose, Xylose, Erythrit, Mannit und Dulcit[16]).

Darstellung: Über fabrikmäßige Darstellung s. Rehwald[17]).

Reinigung der Handelsstärke: Man kann die Stärke durch Gefrieren der Lösungen entmineralisieren[18]). Man bereitet sich in großen Porzellangefäßen einen 1 proz. Kleister, erhitzt denselben 2—3 Stunden im Autoklaven auf 130°, gießt die opalisierende Flüssigkeit vorsichtig ab, läßt sie in einer Form aus reinem Nickel gefrieren, schmilzt die Masse und trennt die abgeschiedene flockige Stärke von der Flüssigkeit. Die Stärkeflocken werden wieder in reinem Wasser gelöst und die ganze Operation 3—5 mal wiederholt, mit dem Unterschied,

---

[1]) Gobley, Journ. de Pharm. et de Chim. **37**, 19 [1860]. — Cuzent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **52**, 205 [1861]. — Semenow, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **1890**, 289. — Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **11**, 783 [1890]. — Holpert, Pharmaz. Centralhalle **30**, 685 [1890].

[2]) Dragendorff, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **17**, 65, 97 [1878].

[3]) Geiger, Pharmaz. Centralbl. **1834**, 209 — Henry, Journ. de Pharm. **1836**, 396. — Bley u. Diesel, Archiv d. Pharmazie [2] **49**, 121 [1847].

[4]) Stenhouse, London, Edinburgh and Dublin philosoph. Magazin **1843**, Nr. 331. — v. Stein, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **1894**, 165.

[5]) Schablé, Archiv d. Pharmazie **65**, 184 [1850].

[6]) Grüning, Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen. Diss. Dorpat 1881. Archiv d. Pharmazie **20**, 589 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, R. 969 [1883]. — Harley, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 49 [1905]. — Pizzetti, Malpighia **18**, 106 [1904].

[7]) Dragendorff, Maudelin u. Johannsan, Archiv d. Pharmazie **214**, 535 [1879].

[8]) Bichy, Amer. Journ. of Pharm. **57**, 531 [1885]; Pharmaz. Rundschau **1891**, 202.

[9]) Fred. W. Heyl u. L. Chas. Raiford, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 206—211 [1911].

[10]) Sacc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 1256 [1882].

[11]) Christian E. G. Porst u. Harry A. Crown, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **5**, 304 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1939.

[12]) J. Voigt, Biochem. Zeitschr. **36**, 397—400 [1911].

[13]) Fritz Verzár, Biochem. Zeitschr. **34**, 86 [1911].

[14]) G. Malfitano u. A. V. Moschkoff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 817—819 [1910].

[15]) Thatcher u. Watkins, Journ. of Amer. Chem. Soc. **29**, 764 [1907].

[16]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[17]) F. Rehwald, Die Stärkefabrikation und die Fabrikation des Dextrins, des Stärkezuckers usw. Wien 1911. — Laurent, Rev. gén. de chim. pur et appl. **14**, 105—106 [1911].

[18]) G. Malfitano u. A. M. Moschkoff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 817 [1910].

daß bei den letzten Wiederholungen nur auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Ausbeute an reiner Stärke ist umso größer und die Operationen verlaufen um so glatter, je ärmer der Kleister an Mineralstoffen ist, welche aus den Samen, den Gefäßen oder dem Wasser stammen können. Sie steigt auf 94%, wenn die Stärke zuvor mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure und dann mit reinem Wasser gewaschen wird.

Bau und Form (Bd. II, S. 124). Die Größe der typischen Großkörner der Weizenstärke liegt zwischen 43 und 55 μ, die der Kartoffelstärke zwischen 78 und 121 μ[1]).

Bestimmung: Bd. II, S. 124.

Nachweis: Tunmann[2]) benutzt zur Färbung von Stärkekörnern unter dem Mikroskop eine jodhaltige Zuckerlösung (für den Nachweis eine konzentrierte Zuckerlösung + 0,5% Jodkalium und 0,2% J; für das Dauerpräparat 0,5—0,75% Jod). Die Stärkekörner nehmen darin eine braune Färbung an, die sich bis zu einem Jahre hält.

Trocknen der Stärke für quantitative Bestimmungen: Bei der Bestimmung der Feuchtigkeit ist ein Vortrocknen bei 50° zwecklos[3]).

Quantitative Bestimmung: Eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigeren Methoden der Stärkebestimmung nebst kritischen Bemerkungen hat Schubert[4]) veröffentlicht.

Direkte Bestimmungsmethoden: Eine annähernde Bestimmung der Stärke kann ausgeführt werden[5]), indem die etwa 0,1 g Stärke enthaltende Probe mit 5 ccm Glycerin 5 Minuten auf 190° erhitzt, auf 50 ccm verdünnt, filtriert, die kalte Lösung mit einer konz. Lösung von Jod in 10 proz. Kaliumjodid gefällt, der Niederschlag auf dem Filter mit heißem 90 proz. Alkohol gewaschen und in einer Platinschale mit Wasser zur Vertreibung des Jods gekocht wird; nach dem Verdampfen wird der Rückstand gewogen. Das Verfahren ist bei Brot und Kakao nicht anwendbar[5]). Kreuzer[6]) hat für die Bestimmung der Stärke in Trebern ein Verfahren ausgearbeitet, wobei das an die Stärke gebundene Jod titrimetrisch ermittelt wird. Leidlich zufriedenstellende Resultate gibt die colorimetrische Methode von Cassel, die darauf beruht, daß Stärke beim Erhitzen mit wässeriger Salicylsäurelösung leicht in Lösung geht. Die in Lösung gebrachte Stärke wird dann mit Jodlösung colorimetrisch geprüft[7]).

Indirekte Bestimmungsmethoden: Bei der Bestimmung der Stärke im Holz geben die Autoklavenmethode (3,5 Atmosphären) und die Allihnsche praktisch übereinstimmende Resultate, während die Druckfläschchenmethode (8 Stunden im Druckfläschchen im Glycerinbad von 108—110°) viel zu geringe Werte gibt[8]).

Price[9]) bestimmt Stärke in Fleischprodukten, indem man 10 g der feingehackten Fleischmasse mit 75 ccm 8 proz. alkoholischer Kalilauge bis zur vollkommenen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach Zusatz von 1 Volumen kaltem Alkohol 1 Stunde stehen läßt, filtriert und wäscht mit einer 4 proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in 50 proz. Alkohol, endlich 2 mal mit 50 proz. wässerigem Alkohol. Der Rückstand wird mit 40 ccm Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure behandelt, nach 5 Minuten mit 40 ccm Wasser verdünnt und aufgekocht. Im Filtrat der mit Phosphorwolframsäure geklärten Lösung wird dann die Glucose mit Fehlingscher Lösung titriert[9]). Bestimmung in Metzgereiprodukten[10]).

Polarimetrische Bestimmung: Die polarimetrischen Bestimmungsverfahren von C. J. Lintner und Ewers lassen sich für alle Stärkesorten anwenden. Das spezifische Drehungsvermögen ist bei dem Lintnerschen Verfahren ziemlich gleich und beträgt im Mittel

---

[1]) Otto Hoyer, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **49**, 227—230 [1911].

[2]) O. Tunmann, Apoth.-Ztg. **27**, 261—262 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1591.

[3]) F. H. Backer, Pharmac. Weekblad **49**, 1045—1047 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 64.

[4]) Friedrich Schubert, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **39**, 411—422 [1910]. — Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **6**.

[5]) Lester Reed, Chem. News **104**, 271 [1911].

[6]) C. Kreuzer, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **34**, 277—280 [1911].

[7]) C. Cassel, Chem. Eng. and the Works Chem. **1**, 68 [1911]; Zeitschr. f. Spiritusind. **35**, 591—592 [1912].

[8]) Angelo Manaresi u. Mario Tonegutti, Stazioni sperm. agrarie ital. **43**, 705—713 [1910].

[9]) T. M. Price, U. S. Departm. of Agric., Bureau of Chem. Ind. Circular **203**, 19. Dezember 1912 (18. September 1912). Chem. Centralbl. **1913**, I, 193.

[10]) G. Perrier u. L. Farcy, Annales des Faläfcations **7**, 89—94 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1300.

rund +202°. Bei dem Ewersschen Verfahren ist es verschieden; für Mais, Reis, Weizen, Roggen, Gerste und Hafer kann jedoch als mittleres Drehungsvermögen +183,4 (oder rund 183°) angenommen werden. Es empfiehlt sich, Futtermittel und andere stärkehaltige Erzeugnisse vor der Aufschließung zur Polarisation mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther auszuwaschen, um tunlichst alle Stoffe, die die Polarisation beeinflussen können, zu entfernen. Cellulose, Hemicellulose und Pentosan beeinflussen das polarimetrische Ergebnis bei dem Lintnerschen und Ewersschen Verfahren nicht[1]). Bei kleinen Mengen Stärke ist das Drehungsvermögen bei der Lintnerschen Methode zu $[\alpha]_D = +207°$ zu nehmen[2]). Wurde Gerstenstärke unter Vermeidung von Erwärmung in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, so erhielt Schwarz höhere Werte für das spezifische Drehungsvermögen als Lintner, nämlich $[\alpha]_D = +202{,}43°$ bei Anwendung von Salzsäure und $[\alpha]_D = +198°$ bei Anwendung von Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,4)[3]).

Schubert[4]) verwendet zur Bestimmung der Stärke in Kartoffeln eine Abbaulösung, die 13% Kochsalz und 1,3% Salzsäure enthält, womit die Substanz 4 Stunden im stark kochenden Wasserbad erhitzt wird, dann wird abgekühlt und das Filtrat polarisiert[4]).

Ein polarimetrisches Verfahren für die Bestimmung der Stärke in Wurstwaren haben Lehmann und Schowalter[5]) ausgearbeitet. Polarimetrische Bestimmungen der Stärke in Bananen hat Baumert[6]) ausgeführt. Über polarimetrische Bestimmung der Stärke in Handelsprodukten nach vorhergehender Hydrolyse mit Citronen-, Essig-, Mono-, Trichloressigsäure usw. hat Pieraerts[7]) Versuche angestellt.

Eine Zählkammer zur mikroskopischen Zählung der Stärkekörner haben Hartwich und Wichmann vorgeschlagen[8]).

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 217): Mazé[9]) stellte fest, daß durch die Wurzeln der Maispflanzen Stärke absorbiert und assimiliert wird.

Die in Mieten aufbewahrten Kartoffeln zeigten fast alle eine Abnahme des prozentualen Stärkegehaltes, während die im Kühlhause gelagerten eine Zunahme oder doch wenigstens keine Abnahme zeigten. Die Abnahme des Stärkegehaltes während des Einmietens war bei Kartoffeln, die mit Chilisalpeter gedüngt waren, größer als bei ungedüngten[10]). Nach Grafe[11]) wird wahrscheinlich die enzymatische Kondensation von Zucker zur Stärke durch Formaldehyd gehemmt.

Bacillus butyricus aromafaciens muromi I und II und Bacillus butyricus roseus muromi bilden aus Stärke reichlich Buttersäure; bei Anwesenheit von Alkohol oder in symbiotischer Kultur mit Sakéhefe liefern I und II Buttersäureester, außerdem bis zu 6% Alkohol[12]). Kolibakterien greifen Stärke in keiner Lösung an. Ein Zusatz von Pepsin und Pankreatin zur Stärke ist ohne Einfluß. Darmbakterien greifen Stärke in Bouillon rapid an; eine 0,934 proz. Lösung war in 24 Stunden quantitativ vergoren mit und ohne Zusatz von Calciumcarbonat[13]). Behandelt man lösliche Stärke oder Stärkekleister mit den abgetöteten Mikroben von Tyrothrix tenuis oder deren Extrakt, so verwandelt sich die Stärke rasch in Maltose, diese dann weiter in Glucose und letztere schließlich in Dioxyaceton[14]).

---

[1]) W. Greifenhagen, J. König u. A. Scholl, Biochem. Zeitschr. **35**, 194—216 [1911].

[2]) Christian E. G. Porst u. Harry A. Crown, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **5**, 304 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1939.

[3]) E. Schwarz, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **36**, 83—88 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1307.

[4]) Friedrich Schubert, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 899—905 [1911].

[5]) P. Lehmann u. E. Schowalter, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, 319—327 [1912].

[6]) G. Baumert, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, 449—452 [1912].

[7]) J. Pieraerts, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et de Destill. **30**, 628—659 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 176.

[8]) C. Hartwich u. A. Wichmann, Archiv d. Pharmazie **250**, 452—471 [1912].

[9]) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 783—785 [1911].

[10]) C. von Eckenbrecher, Zeitschr. f. Spiritusind. 1912, Ergänzungsheft **2**, 3—14; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1924.

[11]) Grafe, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **29**, 19—26 [1911].

[12]) K. Kurono, Journ. Agric. Tokyo **1**, 301—313 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 742.

[13]) Ch. Ed. Schmidt, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 577—582, 596—603, 609—615, 626—631, 645—648 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 43.

[14]) A. Fernbrach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1004—1006 [1910].

Werden äquivalente Teile von Weizen-, Roggen-, Gersten- und Haferstärke mit Diastase und säurebildenden Bakterien vergoren, so zeigt die Aciditätszunahme vom Weizen zum Hafer größere Werte. In gleicher Weise zeigt die Vergärung mit Hefe beim Hafer eine rapidere und größere Kohlensäurebildung als bei der Stärke. Diese leichtere Abbaufähigkeit beruht nicht in der chemischen Natur der Haferstärke, sondern in der physikalischen Struktur. Diese macht das Haferstärkekohlenhydrat für Fermente leichter abbaubar als das des Weizens. Wird das Kohlenhydratmolekül physikalisch aufgeschlossen, so verläuft die enzymatische und bakterielle Zersetzung viel rascher[1]).

Über die Verarbeitung von Kartoffelstärke zu Gärungsmilchsäure hat Hoffmann[2]) berichtet. Aspergillus melleus und Aspergillus gymnosardae verzuckern Stärke[3]). Rhizopus Batatas[4]), Rhizopus tritici und tamari verzuckern ebenfalls Stärke[5]). Die Wirkung der Takadiastase aus Aspergillus oryzae auf Stärke unter verschiedenen Bedingungen hat Münter[6]) untersucht. Nach Berechnungen von Boidin bildet Rhizopus Delemar in den Amylogärapparaten zu Seclin (à 1200 Hektoliter) 500—600 kg Zucker aus Stärke pro Stunde[7]).

In den Produkten des diastatischen Abbaues der Stärke durch Pilzsäfte findet sich neben Dextrin vorzugsweise Glucose und nur verhältnismäßig wenig Maltose. Die zu Glucose abgebaute Menge Maltose betrug bei Polyporus fomentarius 62 bzw. 67%, bei Polyporus igniarius 72 bzw. 75%, bei Armillaria mellea 90%, Hypholoma fasciculare 51%, Daedalea quercina 79%, Trametes suaveolens 50%[8]).

Wirkung der Diastase (Bd. II, S. 131): Die Ungleichmäßigkeit der Verteilung der Stärke verflüssigenden und verzuckernden Kraft sowohl bei den Diastasefraktionen derselben Getreideart, als auch bei den Präparaten verschiedener Getreidearten, läßt darauf schließen, daß unter dem Begriffe Amylase zwei völlig verschiedene Kräfte zu verstehen sind, von denen die eine auf Stärke verflüssigend, die andere verzuckernd wirkt. Eine Bestätigung erhält diese Ansicht dadurch, daß sich in den letzten Fraktionen einiger Getreidearten Präparate herstellen ließen, in denen bei ziemlich bedeutender Verzuckerungskraft eine verflüssigende Kraft nicht nachzuweisen war. Neben der Verzuckerungs- und Verflüssigungskraft tritt noch in den Getreidearten eine stärkeausfällende Kraft, die Amylokoagulase, auf, in größeren Mengen besonders beim Roggen. Durch sie wird die Bestimmung der Stärke verflüssigenden Kraft erschwert. Sie scheint als eine untrennbare Erscheinung mit der Stärke verflüssigenden und verzuckernden Kraft verbunden zu sein. Neben diesen tritt, bis zu einem gewissen Grade unabhängig von ihnen, noch eine dextrinbildende Kraft auf[9]).

In Lösungen mit etwa 16% Stärke ist die Verzuckerungsgrenze etwa 80% der Theorie, bei 20% Stärke etwa 66%; demnach sind, wenn die Amylasewirkung aufhört, etwa 13—14% Maltose in Lösung, d. i. dieselbe Menge, deren Zusatz als notwendig für die vollständige Hemmung der Amylase festgestellt wurde. Maltosezusatz verlangsamt in der bei der Stärkeverzuckerung entstehenden Konzentration den weiteren Fortgang der Verzuckerung so, daß eine solche Hemmung auch bereits durch sehr viel geringere Maltosekonzentrationen herbeigeführt wird, wenn dem Enzym nicht frische Stärkelösung dargeboten ist, sondern nur die Einwirkung auf das bereits entstandene Dextrin zur Beobachtung kommt[10]).

Henri van Laer[11]) bespricht die Arbeiten von Brown und Glendinning bzw. Victor Henri, und kommt zu dem Schluß, daß die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den Resultaten dieser Arbeiten, betreffend das Gesetz der Bildung von Maltose aus Stärke

---

[1]) Max Klotz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **67**, 451 [1912].

[2]) W. Hoffmann, Zeitschr. f. Spiritusind. **36**, 71—72 [1913]; Deutsche Essigind. **17**, 102—104 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1311.

[3]) M. Yukawa, Journ. Agric. Tokyo **1**, 357—366 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 743.

[4]) R. Nakazawa, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **24**, 482—487 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1681.

[5]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **26**, 369—374 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1373.

[6]) F. Münter, Landwirtschaftl. Jahrbücher **39**, Ergänzungsband **3**, 298—314 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 398.

[7]) C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **28**, 547—549 [1911].

[8]) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **30**, 655—662 [1909].

[9]) T. Chrząszcz u. K. Terlikouski, Wochenschr. f. Brauerei **29**, 590—513, 607—610, 623—626, 636—639 [1912]; Zeitschr. f. Spiritusind. **35**, 635—636, 647—648, 661—667, 671—672 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 713.

[10]) A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].

[11]) Henri van Laer, Bull. de l'Acad. royal Belgique. Classe des sciences **1910**, 707—718.

unter der Einwirkung der Diastase, weder auf Temperatureinflüssen noch auf Verschiedenheiten in der Natur der Fermente beruhen kann, und daß sie ebensowenig zu erklären ist aus der Art und Weise, wie die genannten Autoren den Grenzwert der Hydrolyse bestimmt haben.

Die Verzuckerung der Stärke durch Amylase erfolgt bis zu einer Konzentration von 4,5% im Sinne des logarithmischen Gesetzes der unimolekularen Reaktion; jenseits dieser Konzentration steigt die Geschwindigkeit der Umwandlung langsam. Wenn Diastase mit einer Stärkelösung in Berührung kommt, bildet sich rasch eine Adsorptionsverbindung zwischen Enzym und Substrat[1]).

Nach Heyl[2]) erfolgt die diastatische Spaltung der Stärke im ersten Teile der Reaktion nach der logarithmischen Kurve, und zwar so, als ob nicht die ganze vorhandene Menge, sondern nur ein Teil der Stärke gespalten wird. Die Größe dieses Teiles ist veränderlich mit den Konzentrationen des Substrates des Enzyms, der vorhandenen Elektrolyten und Eiweißstoffe. In ihrem letzteren Teile geht die Reaktion mit äußerst geringer Geschwindigkeit weiter. Saures Kaliumphosphat übt in den untersuchten Konzentrationen eine aktivierende und konservierende Wirkung auf das Enzym aus. Neutrales Kaliumphosphat übt unter den eingehaltenen Bedingungen auf frisch hergestellte Malzdiastaselösung eine hemmende Wirkung, auf alte Enzymlösungen eine aktivierende Wirkung aus[2]).

Wenn man Diastaselösungen genügend erhitzt, so tritt eine Veränderung der Wirkung der Diastase ein, die sich in der Verzuckerungsgeschwindigkeit zu erkennen gibt. Läßt man eine frische Diastaselösung auf eine Stärkelösung einwirken, so liefert die Auswertung der monomolekularen Geschwindigkeitsgleichung für diesen Vorgang entweder konstante oder zunehmende Geschwindigkeitskoeffizienten. Im Gegensatz dazu liefern die erhitzten und dadurch geschwächten Diastaselösungen Geschwindigkeitskoeffizienten, welche mit der Zeit kleiner werden[3]).

Die Einwirkung einer Diastaselösung auf eine Stärkelösung wird durch eine Absorption des Enzyms durch das Substrat eingeleitet, worauf sich die Verzuckerung der Stärke infolge der absorbierten Diastasemengen als unimolekulare Reaktion abspielt[4]). Das Proportionalitätsgesetz von Kjeldahl, wonach die Menge der sich bildenden reduzierenden Stoffe den angewandten Diastasemengen proportional ist, gilt nur in den ersten Stadien der Verzuckerung, da die Wirkung der Diastase durch die entstehende Maltose abgeschwächt wird, indem ein Teil des Enzyms durch die Maltose absorbiert wird. Auch andere Faktoren beeinflussen den Verlauf der Reaktion. So nimmt in sehr diastasereichen Lösungen der Stärkegehalt schneller ab als der unimolekularen logarithmischen Gleichung entspricht. Die Wirkung des Diastasegehaltes auf die Verzuckerungsgeschwindigkeit wird durch die Gleichung $K = n \cdot F^m$ wiedergegeben, wo F die Enzymkonzentration, m eine Zahl, etwas größer als 1 und n eine Konstante ist[4]).

Die Amylase pflanzlichen Ursprungs behält ihr Spaltungsvermögen gegen Stärke bei Abwesenheit von Chloride[5]). Der Einfluß geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd auf die diastatische Verzuckerung des Stärkekleisters wechselt sehr mit der Natur der angewandten Amylase. So wirkt Wasserstoffsuperoxyd in Mengen von 1 : 8000 bis 1 : 250 auf die Verzuckerung des Stärkekleisters durch die Amylase des Feigenbaumes stark hemmend, in der gleichen Menge auf die Amylase des Maulbeerbaumes gar nicht[6]). Bei der Verzuckerung der Stärke durch Diastase wirkt Wasserstoffsuperoxyd hemmend auf den Reaktionsverlauf ein, ohne selbst verändert zu werden[7]). Zusatz von Lecithin ist ohne Einfluß auf die Schnelligkeit der Stärkehydrolyse[8]). Diesen Angaben gegenüber bewirkt Lecithin auf die Wirkung der Diastasen einen hemmenden Einfluß[9]).

---

[1]) Henri van Laer, Bull. de l'Acad. royal Belgique. Classe des sciences **1911**, 305—320, 362—370.

[2]) Rutger C.: son Heyl, Journ. f. pathol. Chemie [2] **86**, 433—457 [1912].

[3]) Henri van Laer, Bull. de la Soc. chim. Belgique **26**, 18—28 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 931.

[4]) Henri van Laer, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 795—830.

[5]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **40**, 357—369 [1912].

[6]) C. Gerber, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1543—1545 [1912].

[7]) O. Durieux, Bull. de la Soc. chim. Belgique **27**, 90—97 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1870.

[8]) Emile F. Terroine, Compt. rend. de la Soc. d. Biol. **63**, 374 [1909]; Biochem. Zeitschr. **35**, 506 [1911].

[9]) Hermann Lapidus, Biochem. Zeitschr. **30**, 39—55 [1911].

Der Einfluß der Salicylsäure auf die amylolytische Wirkung des wässerigen Malzextraktes unterscheidet sich in charakteristischer Weise von der gewöhnlichen Säurewirkung. Die günstige Wirkung ist viel markanter als bei der Salzsäure und der Essigsäure. Nach den polarimetrischen Maltosebestimmungen liegt das Optimum der Salicylsäurewirkung bei einem Zusatz von 5 ccm der 1,23‰-Lösung zu dem 10proz. Malzextrakt. Die Wirkung der Salicylsäure ist eine spezifische. Kaliumsalicylat verzögert die Achroodextrin- und die Maltosebildung, Benzoesäure beschleunigt nur die Achroodextrinbildung und ist ohne Einfluß auf die Maltosebildung[1]).

Die sich mit Jod färbenden Stärkekörner des leimhaltigen Reises (Oryza glutinosa), einer leimhaltigen Varietät von Panicum miliaceum, von Andropogon Sorghum var. vulgaris Hack und von einer leimartigen Varietät des Kaoliang werden außerordentlich schnell durch Diastase hydrolysiert, wobei weniger Maltose gebildet wird als z. B. aus Kartoffelstärke. Tanaka[2]) nimmt an, daß der Gehalt dieser Stärkearten an Amylopektin ein höherer als bei anderen Stärken ist.

Frische Bambusschößlinge enthalten Fermente, die Stärke bis zur d-Glucose abbauen[3]). Stärke schützt sehr wenig die Amylase gegen Hitze[4]). Beziehungen zwischen dem Stärke- und Diastasegehalt der pflanzlichen Gewebe wurden nicht gefunden[5]).

Wirkung von Ptyalin (Bd. II, S. 138): Nach der Dialyse ist die Wirkung des Ptyalins mehr oder weniger herabgesetzt, ohne daß jedoch eine vollständige Inaktivierung eingetreten wäre. Auch die Behandlung mit Alkohol bewirkt keine Inaktivierung der Diastase; selbst Alkohol + Dialyse können das Ptyalin nicht inaktivieren. Demnach bleibt Ptyalin nach Entfernung von NaCl aktiv, wenn auch in verminderter Stärke[6]). Hingegen konnte die reaktivierende Wirkung des NaCl auf Ptyalin in Übereinstimmung mit anderen Autoren auch beobachtet werden; das Optimum der Wirkung lag bei ca. 0,5‰; eine Sättigung der Stärkelösung mit NaCl vermag die Ptyalinwirkung nicht völlig zu verhindern. $NaNO_3$ bewirkt in einer Konzentration von 1,5 : 100 000 eine geringe, aber deutliche Aktivierung des Ptyalins; bei 1,5 : 1000 ist $NaNO_3$ indifferent. Auch das Na_2SO_4 übt unter Umständen eine aktivierende Wirkung, und zwar bei einer Konzentration von ca. 1 : 500 aus. — Dinatriumphosphat wirkt inaktivierend auf das Ptyalin, und zwar viel ausgiebiger als Dialyse allein. Zusatz von NaCl vermag die Wirkung wieder aufzuheben. So wird z. B. bei Gegenwart von 3,6‰ Phosphat die Zuckerbildung so gut wie vollständig verhindert; durch Zusatz von NaCl 1 : 10 000 wird die ursprüngliche Diastasewirkung wieder erreicht. Das Mononatriumphosphat bewirkt beim größeren Phosphatgehalt ebenso eine Hemmung der Diastasewirkung, bei geringerer Phosphatmenge 1,38 : 100 000 oder 10 000 ist aber die Hemmung unbedeutend, ja unter gewissen Bedingungen ist eine aktivierende Wirkung zu beobachten. Die Hemmung des Monophosphats läßt sich durch Zusatz von NaCl nicht überwinden. Durch Behandlung mit sekundärem Phosphat NaCl-frei gemachtes Ptyalin kann durch ganz geringe Mengen primäres Phosphat reaktiviert werden, wenn das sekundäre Phosphat schon durch Dialyse entfernt worden ist. — Das dialysierte, wie ganz besonders das mit Dinatriumphosphat versetzte und dialysierte Saliv wird recht rasch dauernd inaktiviert, während der filtrierte, nicht dialysierte Speichel sich lange Zeit unverändert verhält; die Verbindung mit NaCl schützt also das Ptyalin gegen Zerfall. Zusatz von 1 : 1000 Lecithin setzt die Ptyalinwirkung herab. NaCl ist bei Gegenwart von Lecithin so gut wie unwirksam. Dinatriumphosphat ist bei Gegenwart von Lecithin ein Aktivator, beim Monophosphat ist die Gegenwart des Lecithins unwirksam[6]). Phosphatgemische und Acetatgemische hemmen die Ptyalinwirkung in gleicher Weise, Citratlösungen hemmen weit stärker, zumal die Hemmung hier bei den kleineren p_H stark ist[7]).

Die diastatische Kraft des Mundspeichels zeigt keine oder nur äußerst geringe Tagesschwankungen und ist unabhängig von der Art der Nahrung, der Menge des Speichels, von Geschlecht und Lebensalter (abgesehen von Säuglingen). Auch bei den verschiedenen Er-

[1]) Eugenio Heusch, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 307—323 [1912].
[2]) Yoshio Tanaka, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 578—581 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 309.
[3]) Kan Kato, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 456—473 [1911].
[4]) A. Woll u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].
[5]) H. C. Bradley u. E. Kellersberger, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 425—429 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 944.
[6]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **32**, 417—442 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 294.
[7]) W. E. Ringer u. H. van Trigt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 484—501 [1912].

krankungen bleibt der diastatische Wert unverändert, unabhängig insbesondere von der Funktionsfähigkeit des Magens und dem Hämoglobingehalt des Blutes[1]).

Nach Evans[2]) sind die Hydrolysenprodukte der Einwirkung von Speichel auf Stärke stufenweise dieselben wie bei der Einwirkung von Malz. Im späteren Verlauf der Einwirkung wird Glucose gebildet[2]). Den Einfluß der Nahrung auf den Amylasegehalt des Speichels[2]) hat Evans[3]) untersucht.

Wirkung des Pankreatins (Bd. II, S. 139): Lang[4]) verfolgte die Wirkung des diastatischen Fermentes der Pankreasdrüse (Extrakt und Preßsaft) auf verschiedene Stärkearten (Reis, Mais, Weizen, Kartoffel, Hafer und lösliche Stärke mit der Jodreaktion und durch Bestimmung der gebildeten Endprodukte (Maltose und Glucose). Urteilt man nach dem Ausfall der Jodreaktion, so werden Hafer- und Reisstärke am schwersten von der Diastase angegriffen, dann folgt die Weizenstärke, die Mais- und die lösliche Stärke. Zwischen letztere beiden ist die Kartoffelstärke zu reihen, welche nicht direkt untersucht werden konnte, da von ihre keine vergleichbare, genügend stark konzentrierte Lösung (0,2—4‰) hergestellt werden konnte. — Während bei den anderen Stärkearten in verdünnten Lösungen bei genügend langer Fermentwirkung das Maltosestadium ein vorübergehendes ist und nur Traubenzucker aufgefunden wird, erscheint bei der Haferstärke auch in verdünnten Lösungen und bei langdauernder Fermentwirkung als Endprodukt vorwiegend Maltose. Bestimmt man Maltose und Traubenzucker nebeneinander (durch Berechnung aus den Polarisations- und Titrationswerten), so zeigt sich für die untersuchten Stärkearten die Schnelligkeit der Umwandlung zu löslichen einfachen Kohlenhydraten indirekt proportional der im Verhältnis zur Maltosemenge gebildeten Traubenzuckermenge, und zwar resultiert für die Umwandlungsgeschwindigkeit folgende aufsteigende Reihe: Kartoffel-, lösliche, Mais-, Weizen-, Haferstärke. Die Reisstärke konnte nicht mit Sicherheit eingeordnet werden[4]).

Kendall und Sherman[5]) bestätigten die Beobachtung von Preti[6]), daß salzfreies, dialysiertes Pankreatin auf die dialysierte Stärke nicht einwirkt. Zugabe sehr geringer Mengen Kochsalz, Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid aktivieren das Enzym. — In saurer Lösung wirkt das Enzym nicht auf Stärke ein. Bei Vermehrung der Hydroxylionenkonzentration wächst die Aktivität und erreicht in einer schwach alkalischen Lösung (2 ccm 0,01 n-NaOH auf 100 ccm ein Maximum. Größere Mengen Alkali verringern die Wirkung des Enzyms, doch erst erhebliche Mengen hemmen sie völlig. Die zur Aktivierung nötige Salzmenge beträgt niemals mehr als 0,3%, und überschüssiges Salz beeinflußt das Alkalioptimum kaum. Die aktivierende Wirkung des Salzes scheint also eine direkte zu sein und nicht auf Änderung der Ionisation des Alkalis zu beruhen. Ist nicht genügend Salz zur Aktivierung vorhanden, so erhöht sich das Alkalioptimum mit der Konzentration des Salzes. Das Optimum wird in der Reihe Hydroxyd, Carbonat, Phosphat vom Hydroxyd am raschesten erreicht, und ein Alkaliüberschuß schädigt das Enzym in der gleichen Reihenfolge. Die Aktivität bei der optimalen Alkalikonzentration ist jedoch in allen Fällen gleich. Bei größerer Stärkemenge liegt die optimale Alkalimenge höher, außerdem schützt die Stärke das Enzym vor dem zerstörenden Einflusse des überschüssigen Alkalis. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von der Stärkemenge ab und ist bei genügender Stärkemenge der Menge des Enzyms direkt proportional; hierbei spielt die Konzentration der Stärkelösung keine Rolle, sondern nur das Verhältnis Stärke : Enzym. Da während eines Versuchs die Alkalimenge konstant bleibt, so wächst der Einfluß des Alkalis mit dem allmählichen Verschwinden der Stärke. Versuche, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Stärkekonzentrationen bestimmt wurde, zeigten, daß der Anfangswert in allen Fällen gleich ist und daß sie sich um so rascher verringert, je geringer die Konzentration der Stärke. Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur zeigten, daß bei ungenügender Elektrolytmenge die Aktivität mit steigender Temperatur (21—40°) etwas abnimmt. Sind jedoch genügend Elektrolyte vorhanden, so tritt starke Steigerung ein. Der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt zwischen 20 und 40° etwa 2, über 40° wird er kleiner, bei 55° liegt das Maximum der Aktivität. Versuche mit Asparagin

[1]) Goichi Hirata, Biochem. Zeitschr. **47**, 167—183 [1912].
[2]) C. Lovatt Evans, Journ. of Physiol. **44**, 191—202 [1912].
[3]) C. Lovatt Evans, Biochem. Zeitschr. **48**, 432—447 [1913].
[4]) S. Lang, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. 8, 279—307 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1320.
[5]) E. C. Kendall u. H. C. Sherman, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 1087—1105 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1411.
[6]) Preti, Biochem. Zeitschr. **4**, 1 [1907].

zeigten, daß die Wirkung dieser Verbindung der des Alkalis entgegensteht: Bei ungenügenden Mengen Dinatriumhydrophosphat verringert Asparagin die Geschwindigkeit der Reaktion, dagegen schützt es das Enzym vor der Einwirkung des überschüssigen Alkalis.

Ein von Shermann und Schlesinger[1]) dargestelltes Präparat liefert bei der Einwirkung auf nach Lintners Methode dargestellte lösliche Stärke bei 40° in 20 Minuten das 6000fache ihres Gewichtes Maltose und in 30 Stunden das 211 000fache. Es führt in weniger als 22 Stunden das 4 000 000fache seines Gewichts Stärke in die Erythrodextrinstufe und in 48 Stunden in Produkte über, die mit Jod keine Reaktion mehr geben.

Bei der Einwirkung von Pankreasdiastase zeigt sich Haferstärke rascher abbaubar als Weizenstärke. Die Gerstenstärke steht ihr nahe, während die Roggenstärke sich wie die Weizenstärke verhält[2]).

Die verschiedenen Stärkearten (Mais, Reis, Kartoffeln, Arowroot, Weizen) werden durch die Amylase des Darmsaftes verschieden verdaut. Am weitgehendsten wird die Maisstärke abgebaut; sie liefert etwa 4mal soviel Zucker wie die Weizenstärke[3]).

Geringe Mengen von Salzsäure ($^1/_{10}$%) beeinflussen die stärkebildenden Eigenschaften von Pankreatin und Malz außerordentlich stark. 1 Teil Pankreatin, der 25 Teile Getreidestärke umwandelt, kann durch Salzsäure so verstärkt werden, daß 125 Teile Getreidestärke und 250 g Kartoffelstärke in 5 Minuten umgewandelt werden können. Malzinfusion gibt eine Säuregärung, die gebildeten Säuren beschleunigen die Einwirkung von Malz auf Stärke[4]).

Pankreas und Darmsaft von Hunden verlieren durch Dialyse gegen destilliertes Wasser jede Spaltungskraft Stärke gegenüber. Die Gegenwart des Chlors oder Bromions ist zur Wirksamkeit der tierischen Amylase unbedingt nötig[5]).

Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf die Verzuckerung des Stärkekleisters durch Pankreasamylase in sehr geringen Mengen etwas beschleunigend, in geringen Mengen schwach verzögernd[6]).

Der nach verschiedener Nahrung sezernierte Pankreassaft besaß gegenüber Reisstärkeaufschwemmung dasselbe amylolytische Vermögen[7]).

Darmsaft spaltet in geringem Maße Stärke[8]). Kolivaccine hydrolysiert Stärke in geringem Maße[8]). Das trockene Pulver der Schweinemilz hydrolysiert Stärke[9]). Intravenös injizierte Stärke wird nach Pankreasexstirpation nicht verbrannt[10]).

Emil Abderhalden und Paul Kawohl[11]) untersuchten den Einfluß der Stärkeaufnahme auf das Drehungsvermögen des Plasmas resp. Serums. Da die Stärke in reiner Form nicht verfüttert werden konnte, so wurde sie mit Fleisch vermischt verabreicht. Der Einfluß der Stärke auf das Drehungsvermögen war nur in einem der beiden Versuche bemerkbar. Verfütterung von Kartoffeln gab ebenfalls keine Veränderung. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend. Die Stärke wird im Darmkanal des Hundes ganz allmählich abgebaut über zahlreiche Zwischenstufen bis zum Traubenzucker. Die von Moment zu Moment entstehenden geringen Mengen von Traubenzucker werden sofort resorbiert und den Geweben zugeführt. Nur ausnahmsweise wird es zu einer Überschwemmung des Blutes mit den Bausteinen der Stärke kommen[11]). Das Blutplasma von Hunden, denen große Mengen Stärke verfüttert waren, griff Rohrzucker an. Jedenfalls trat eine deutliche Änderung der Anfangsdrehung des Gemisches, Plasma bzw. Serum + Rohrzucker, auf. Der Diastasegehalt des Blutplasmas zeigt nach parenteraler Zufuhr von Stärke und auch nach Eingabe großer Stärkemengen per os eine Zunahme[12]).

Die verschiedenen Stärkesorten sind durch die Mitwirkung eines frischen Serums und des inaktivierten Ochsen- und Ziegenserums konglutinierbar. In diesem Falle hängt die Komple-

---

[1]) H. C. Shermann u. M. D. Schlesinger, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1195—1204 [1911].

[2]) Y. Nagao, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 227—237 [1911].

[3]) Ugo Lombroso, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 73—96 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1848.

[4]) A. Zimmermann, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **3**, 823—826 [1911]; Chem. Centralblatt **1912**, I, 1127.

[5]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **40**, 357—369 [1912].

[6]) C. Gerber, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1543—1545 [1912].

[7]) Th. Rinaldini, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 241—252 [1912].

[8]) Th. Brugsch u. N. Masuda, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, 617—623 [1911].

[9]) Tamio Tanaka, Biochem. Zeitschr. **37**, 249—261 [1911].

[10]) Fritz Verzár, Biochem. Zeitschr. **44**, 201 [1912].

[11]) Emil Abderhalden u. Paul Kawohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 10 [1910].

[12]) Emil Abderhalden u. E. Rathsmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 369 [1910].

mentbildung mit einer Abänderung der Stärke zusammen, die durch gewisse Sera verursacht wird, und derjenigen der Blutkörperchen und Mikroben durch spezifische Immunsera gleicht. Wahrscheinlich ist diese Sensibilisierung der Stärke durch gewisse Sera von der Präcipitation der pflanzlichen Proteine durch dieselben Sera unabhängig[1]).

Durch Fütterung von Stärke läßt sich eine von der Menge der Zufuhr abhängige Eiweißersparnis erzielen bis zu einem Maximum von annähernd 55%. Der Sparwert von Stärke und Glucose ist höchstwahrscheinlich gleich, wenn die Nahrungsaufnahme gleichmäßig in mehreren Mahlzeiten auf den ganzen Tag verteilt gegeben wird. Der maximale Sparwert übertrifft den des Leims um ein beträchtliches. Durch pathologische Zustände wird der maximale Sparwert wahrscheinlich beeinflußt[2]). Nach Verfütterung verschiedener Mehlsorten war der durchschnittliche Fettgehalt der Leber bei Weizenmehl 12%, bei Reismehl 20%, Kartoffelmehl 20,5%, Roggenmehl 26%, Gerstenmehl 35%, Hafermehl 43%[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 142): Das Stärkekorn ist als System von zentral angeordneten Trichiten mit dazwischen liegenden Hohlräumen durch eine intensive capillare Imbibitionsfähigkeit ausgezeichnet, auf Grund deren es eine bedeutende Menge von Flüssigkeiten aufnehmen kann. Die auf diese Art erfolgte reversible Porenquellung ist prinzipiell verschieden von der zur Verkleisterung führenden Lösungsquellung, bei welcher größere Wassermengen in die Amylosetrichite eindringen und dort in festerer Bindung gehalten werden. Während die erste Art der Quellung bei jeder Temperatur eintreten kann, ist die Lösungsquellung in Wasser an eine bestimmte höhere Temperatur gebunden (bei verschiedenen Stärkearten 55—70°), bei welcher die Stärkekörner unter bedeutender Volumvergrößerung ihre charakteristische Gestalt, die Schichtung und die Doppelbrechung verlieren und unter konstanter Volumvergrößerung miteinander zum Kleister verkleben. Die Krystalloide verändern in viel niedrigeren Konzentrationen, als man es bisher angenommen hat, die Quellbarkeit der Stärkekörner. Für den Sinn der Quellungsänderung sind bei Salzen vor allem die Anionen maßgebend, während die Kationen nur einen mehr oder weniger quantitativen Einfluß auf den durch das Anion bestimmten Quellungsverlauf zeigten. Der Einfluß der Salze und der organischen Krystalloide (Glucose, Glycerin, Harnstoff, Chloralhydrat) ist mit ganz geringen Variationen identisch. Die Quellungsförderung durch die untersuchten einfachen Ionen ist eine periodische Funktion des Atomgewichts der betreffenden Elemente. Die Anordnung der Ionen nach Art der Intensität ihrer Wirkung führt zu der Hofmeister-Paulischen Reihe. Die Quellungswirkung einzelner Salze kehrt sich mit steigender Temperatur um. Die unter Bildung von Hydroxylionen hydrolytisch gespaltenen Salze ergeben in mittleren Konzentrationen Tendenz zur Quellungsförderung. Säuren gegenüber zeigt die Stärke keine größere Empfindlichkeit als gegenüber Salzen. Wie bei letzteren, ist für die Art der Säurewirkung das Anion maßgebend; außerdem wird diese durch den speziellen Lösungszustand (Solvatbildung) der betreffenden Säuren modifiziert. Basen begünstigen die Stärkequellung schon in höchst verdünnten Lösungen. In den niedrigsten Konzentrationen zeigen die Laugen relativ den größten Einfluß. Die Quellungskurven der meisten Salze deuten auf Bildung von Ionenabsorptionsverbindungen mit der Stärke hin. Die Laugenquellung läßt sich durch die Paulische Theorie der Ionenhydratation erklären[4]).

Die Adsorption von Salzsäure, Natronlauge und Kochsalz durch Stärke ist bei verschiedenen Stärkesorten (Cassava-, Arow-root-, Kartoffel-, Reis- und Maisstärke) verschieden, aber nicht in dem Maße, wie bei den großen Unterschieden in der Größe der Stärkekörner erwartet werden sollte. Die Adsorption ist keine Funktion der Oberfläche der Körner pro Gewichtseinheit. Die adsorbierte Menge ist bei Natronlauge bedeutend größer als bei Salzsäure oder Kochsalz. Für die Adsorption von Salzsäure ist mit Ausnahme der Maisstärke die gewöhnliche Adsorption für Lösungen bis etwa 0,4-normal gültig[5]).

Stärke adsorbiert anorganische wie organische Säuren und Salze nur äußerst wenig, ebenso Ammoniak. Alle anderen Basen: Lithiumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Strontium- und Bariumhydroxyd, sowie die Hydroxyde der Schwermetalle in ammoniakalischer Lösung und basische Farbstoffe werden sehr stark ad-

---

[1]) O. Gengou, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. II, I. Teil, 725—748 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 425.

[2]) M. Wimmer, Zeitschr. f. Biol. **57**, 185—236 [1911].

[3]) Klotz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, 601—616 [1911].

[4]) Max Samec, Kolloidchem. Beihefte **3**, 123—160 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1385.

[5]) Hoyes Lloyd, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 1213—1226 [1911].

sorbiert. **Rakowski**[1]) bestimmte in einer ausführlichen Arbeit genau die Werte der Adsorption der verschiedenen Basen gegen Stärke.

Gleiche Gewichtsmengen von Stärke absorbieren in alkoholischen Flüssigkeiten wachsende Mengen von Natronlauge, welche sie bei Zusatz von Wasser wieder abzuspalten vermögen. Diese Mengen stehen in keiner Beziehung zu denen, welche unter den gleichen Bedingungen in wässerigen Flüssigkeiten absorbiert werden; sie sind eine Funktion der Menge des angewandten Natriumhydroxyds, des Alkoholgehalts der Flüssigkeit und in sehr geringem Maße auch der Einwirkungszeit[2]).

Die Adsorption des Natriumhydroxyds durch Kartoffelstärke wird erhöht durch Kalium- und Natriumsalze organischer und anorganischer Säuren, wobei die Mehrzahl der Salze eine gleiche Erhöhung der Adsorption um 10—12% bewirkt. Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat üben eine bedeutend geringere Wirkung aus. Je größer die Konzentration des begleitenden Salzes, um so größer die Adsorption. Die Gegenwart von Salzen in äquivalenten Mengen erhöht die Adsorption, verändert aber nicht die Form der Adsorptionsisotherme. Bei Gegenwart von Salzen absorbiert die Stärke bedeutend mehr Alkali, ohne dabei verkleistert zu werden. Ganz ähnlich wie die Adsorption des Natriumhydroxyds verhält sich diejenige des Bariumhydroxyds bei Gegenwart von Bariumsalzen. Bei Ammoniumhydroxyd verändert die Gegenwart von Ammoniumsalzen praktisch die an sich geringe Adsorption nicht. Viel komplizierter gestaltet sich die Adsorption, wenn das Alkali und das anwesende Salz verschiedene Kationen besitzen. In den Systemen $NaOH + {}^1/_2 BaCl_2$ und ${}^1/_2 Ba(OH)_2 + NaCl$ verläuft die Adsorption ebenso wie in Lösungen der reinen Alkalien: die Summe des adsorbierten Alkalis ist fast gleich derjenigen in Lösung von Bariumhydroxyd, nur werden hier gleichzeitig sowohl Bariumhydroxyd und Natriumhydroxyd adsorbiert, wobei von dem ersten 86% der gesamten adsorbierten Menge aufgenommen werden. Die Gegenwart von Ammoniumchlorid erniedrigt sowohl die Adsorption von Bariumhydroxyd als auch von Natronlauge. In den Systemen $Ba(OH)_2 + nNaOH$ werden beide Alkalien adsorbiert, jedoch das Bariumhydroxyd stärker als Natriumhydroxyd im Vergleich zu der Adsorption in den Lösungen der Komponenten. Die adsorbierte Menge von Natriumhydroxyd und Bariumhydroxyd wird nicht verändert, wenn Ammoniumhydroxyd zugegen ist; die Adsorption von Ammoniumhydroxyd wird bei Gegenwart von Natriumhydroxyd und Bariumhydroxyd noch kleiner als in Lösungen von Ammoniumhydroxyd allein[3]).

Nach Rakowski erfolgt die Adsorption von Basen durch Stärke nach der Gleichung:

$$\frac{X}{(N-x)(a-x)} = K_n,$$

wo X die gebildete Amylatmenge (nach Art der Saccharate) im Milliäquivalent, $N-x$ diejenige der freien Stärke und $a-x$ die freie Base bedeuten. Der Index n bei K gibt die Anzahl der Komplexe $C_6H_{10}O_5$ im Amylat, welche mit einem Äquivalent Metall verbunden sind.

Folgende K-Werte wurden gefunden[4]):

Kartoffelstärke + LiOH	0,0339
Kartoffelstärke + NaOH	0,0375
Kartoffelstärke + KOH	0,0384
Arowroot Bermuda + NaOH	0,0364
Arowroot St. Vincent + NaOH	0,0368
Reisstärke + NaOH	0,0336
Weizenstärke + NaOH	0,0392
Kartoffelstärke + $Ba(OH)_2$	} 0,0665
Kartoffelstärke + $Sr(OH)_2$	} 0,0665
Kartoffelstärke + $Ca(OH)_2$	} 0,0665

Diffusionskoeffizient der Stärke in Teigform in 8 proz. Lösung: 0,207; in 5 proz. Lösung: 0,214; Diffusionskoeffizient der Stärke in Pulverform in 4,98 proz. Lösung: 0,058; in 2,47 proz. Lösung 0,0622; in 1,23 proz. Lösung: 0,0676[5]).

[1]) A. Rakowski, Journ. d. Russ. physikal.-chem. Gesellschaft **44**, 586—605 [1912].
[2]) Ferraud u. Bloch, Bull. des Sc. Pharmacol. **18**, 207 [1912].
[3]) A. Rakowski, Journ. d. Russ. physikal.-chem. Gesellschaft **45**, 7—12 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1384.
[4]) A. Rakowski, Journ. d. Russ. physikal.-chem. Gesellschaft **45**, 13—21 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1385.
[5]) L. William Oholm, Meddelander fråm K. Vetenskaft akademiens Nobelinstitut **2**, Nr. 23 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1649.

Die nach dem Verfahren von Malfitano und Moschkoff[1]) gereinigte Stärke wird unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen bei 45° zum Teil gespalten, zum Teil oxydiert, wobei Dextrine, reduzierende Zucker, Pentosen, Formaldehyd und Körper mit Säurecharakter entstehen[2]).

Durch die Einwirkung von X-Strahlen von mittlerem Durchdringungsvermögen wird Stärke teilweise in Dextrin überführt. Das gebildete Dextrin wird scheinbar weiter nicht verändert[3]).

Verdünnte Stärkelösungen werden durch die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung nach wenigen Stunden vollständig hydrolysiert[4]).

Verhalten gegen Wasser: Entmineralisierte Stärke ist in kaltem Wasser unlöslich und gibt mit heißem Wasser dünnflüssigere und durchsichtigere Flüssigkeiten als die nichtentmineralisierte Stärke. Die Flüssigkeiten verwandeln sich beim Erkalten in einen undurchsichtigen Kleister; sind die Lösungen verdünnt, dann wird die Stärke wieder abgeschieden[5]).

Die in der Kälte in Wasser unlösliche Stärke löst sich in diesem auf, wenn sie zuvor, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, genügend getrocknet worden war. Der Übergang in der Kälte in den löslichen Zustand (Dextrinierung) ist von einem Austritt von Hydratationswasser begleitet, während ein Verlust an Konstitutionswasser eine Abnahme der Löslichkeit hervorruft. Man erhält mehr Dextrin, wenn man die Stärke trocknet, als wenn man sie mit Wasser auf höhere Temperaturen (100°, 134°) erhitzt[6]).

Malfitano und Moschkoff[7]) bezeichnen den fortgesetzten Zerfall des Stärkekorns in Wasser mit „Entflockung" im Gegensatz zur Auflösung. Die Systeme Stärke-Wasser sind stets Hydrogels oder Hydrosols, aber niemals Lösungen[7]).

Nyman benutzt als Grundlage zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur das Verhalten der Stärkekörner im polarisierten Licht und betrachtet als Verkleisterungstemperatur diejenige Temperatur, bei der die Lichtbrechung der Stärkekörner aufgehört hat. Danach war Roggenstärke bei 57°, Gerstenstärke bei 58° und Weizenstärke bei 59° verkleistert. Da diese Unterschiede sehr gering sind, so empfiehlt es sich, zur Erkennung reiner Stärkesorten und noch viel mehr von Gemischen solcher, die Reaktionsgeschwindigkeiten zu benutzen. Hierzu wird die Verkleisterungszeit bestimmt. Wird z. B. eine Mischung von Roggen- und Weizenmehl bei 53° gehalten, so ist die Roggenstärke nach 6, die Weizenstärke nach 24 Minuten verkleistert[8]).

Verhalten gegen Säuren (Bd. II, S. 145): Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren[9]) hat de Coninck untersucht. Oxalsäure und Malonsäure wirken auf Dextrin stärker ein als auf Stärke; durch Milchsäure oder Weinsäure werden dagegen Stärke und Dextrin annähernd gleich schnell verzuckert[10]). Bei der Einwirkung von 0,5—1 proz. Salpetersäure, 25 Minuten auf dem Wasserbade, bildet Stärke weniger Glucose als das Dextrin; bei steigenden Säurekonzentrationen liefert Dextrin weniger Glucose als die Stärke[11]). Nach van Laer[12]) unterscheiden sich die Gesetze der Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Kaliumdihydrophosphat von denen der Hydrolyse des Rohrzuckers nicht wesentlich.

---

[1]) Malfitano u. Moschkoff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 817 [1910].

[2]) Jean Bielecki u. René Wurmser, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1429 [1912]; Biochem. Zeitschr. **43**, 154—164 [1912].

[3]) H. A. Colwell u. S. Russ, Le Radium **9**, 230—232 [1912].

[4]) Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **46**, 121—124 [1912].

[5]) G Malfitano u. A. N. Moschkoff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 817—819 [191

[6]) G. Malfitano u. A. Moschkoff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 443 [1912].

[7]) G. Malfitano u. A. Moschkoff, Bull. de la Soc. chim. [4] **11**, 606—612 [1912].

[8]) Max Nyman, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, 673—676 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 330.

[9]) W. Oechsner de Coninck, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1910**, 848—849.

[10]) W Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 438—439, 592—593.

[11]) Oechsner de Coninck u. Raynaud, Rev. gén. de chim. pure et appl. **14**, 169—170 [1911]

[12]) Henri van Laer, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1910**, 611—641; Chem Centralbl. **1910**, II, 1459.

Je 1 Gramm-Molekül Mineralsäure erzeugt bei der Hydrolyse von Stärke 15—18 Moleküle Glucose. Bei Verwendung von organischen Säuren beträgt die Zahl nur 3—7[1]).

Duryea[2]) folgert aus seinen Versuchen, daß die Spaltung der Stärkekörner bei der Einwirkung von Säuren unter Bildung von Maltose und gleichzeitiger Vereinfachung der molekularen Zusammensetzung der die Körner aufbauenden Polysaccharide vor sich geht.

Fernbach und Schoen[3]) haben 5 g Stärke mit 50 g Wasser, welches im Liter 0,125 bis 2,00 g Säure enthielt, 1 Stunde im Autoklaven auf 120° erhitzt. In den meisten Fällen gelang es, Maltose in Form ihres Osazons zu isolieren.

Dilatometrische Untersuchungen bei der Hydrolyse der Stärke mit Säuren und Fermenten hat G. Galeotti[4]) angestellt.

Stärke nimmt bei der Einwirkung von Ameisensäure weniger an Gewicht zu, als nach der Menge der bei der Verseifung entstehenden Säure zu erwarten wäre[5]).

Verhalten gegen Oxydationsmittel: Wasserstoffsuperoxyd ist ein kräftiges Hydrolysierungsmittel für Stärkekleister. Stärke verflüssigt sich unter dem Einflusse von 3,3—10 proz. Perhydrollösungen, wobei Maltose und Dextrine gebildet werden. Auf diese Hydrolyse folgt bei Verwendung größerer Wasserstoffsuperoxydmengen eine Oxydation der Maltose, begleitet von einer Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter Entwicklung von Sauerstoff, während bei Anwendung mittlerer und vor allem kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd das Reduktionsvermögen des Kleisters mit der Zeit weiter zunimmt. Die Hydrolyse des Stärkekleisters durch Wasserstoffsuperoxyd gleicht also mehr der Verzuckerung der Stärke durch Enzyme als derjenigen durch Säuren. Bei höherer Temperatur erhöht sich die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Die Oxydationserscheinungen treten bei niedriger Temperatur später auf[6]). Gibt bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak beträchtliche Mengen Harnstoff[7]). Stärke liefert bei nacheinanderfolgender Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure unter Vermeidung der Temperaturerhöhung ein Produkt, daß der α-Nitrocellulose (s. dort) gleicht[8]).

Verhalten gegen Alkalien: Bei der Einwirkung von Kalilauge, Natronlauge, Ammoniumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Strontiumhydroxyd auf Stärke zeigte sich eine mehr oder weniger weit vorgeschrittene Hydratisierung[9]). Wird Stärke mit einer wässerigen Lösung von Ammoniak vermischt und ev. nach dem Kochen zu Kleister auf heißen Platten oder Walzen in dünner Schicht getrocknet, so bildet das entstehende Produkt mit kaltem Wasser Kleister[10]).

Die Stärke des leimhaltigen Reises (Oryza glutinosa) gibt mit Jod eine Rotfärbung. Die mikroskopische Untersuchung der Stärke sowie die der Hydrolysenprodukte ergibt keine Unterschiede von der Stärke der gewöhnlichen Reiskörner. Enthält kein Amylodextrin, Erythrodextrin, wie auch keine Albuminoide. Löst bedeutend weniger Jod als Kartoffelstärke. Analog sich verhaltende Stärkekörner sind in einer leimhaltigen Varietät von Panicum miliaceum, in Andropogon Sorghum-Brot var. vulgaris Hack und in einer leimhaltigen Varietät des Koaliang enthalten. Tanaka[11]) nimmt an, daß der Gehalt dieser Stärkekörner an Amylopektin ein höherer ist als bei anderen Stärken.

Derivate (Bd. II, S. 151): **Stärkeviscose[12]), Stärkexanthogenat.** Man suspendiert 10 g Kartoffelstärke in einer Stöpselflasche in 20—25 ccm Schwefelkohlenstoff und gibt unter

---

[1]) W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 839—841 [1912].

[2]) Chester B. Duryea, Journ. of the Soc. of the chem. Ind. **30**, 789—790 [1911].

[3]) A. Fernbach u. M. Schoen, Bull. de la Soc. chim. [4] **11**, 303—308 [1912].

[4]) G. Galeotti, Zeitschr. f. physikal. Chemie **76**, 105—126 [1911].

[5]) Charles Frederick Cross u. Edward John Bevan, Journ. of the Chem. Soc. London **99**, 1450—1456 [1911].

[6]) C. Gerber, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1543—1545 [1912].

[7]) R. Fosse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1448—1450 [1912].

[8]) Tassart, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **11**, 1009—1011 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 392.

[9]) W. Oechsner de Coninck, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1910**, 586—587; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1459.

[10]) Heinrich Wulkan, Budapest D. R. P., Kl. 89, Nr. 223 301 vom 16. Juli 1908 (18. Juni 1910).

[11]) Yoshio Tanaka, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 578—581 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 309.

[12]) H. Ost. F. Westhoff u. L. Gessner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **382**, 340 [1911].

Umschwenken wenigstens 2 Moleküle Ätznatron als 10—20proz. Lauge auf einmal zu; es entsteht ein homogener kurzer Kleister mit fein verteilten Schwefelkohlenstofftröpfchen, welcher nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur in gelbes fadenziehendes Xanthogenat übergeht. Dieses löst sich beim Durchkneten mit kaltem Wasser zu einer viscösen Flüssigkeit auf; der Überschuß von Schwefelkohlenstoff verdunstet. Alkohol und gesättigte Salzlösungen fällen aus der Lösung lederartiges Xanthogenat, Mineralsäuren und starke Essigsäure setzen unveränderte Stärke neben Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in Freiheit; sehr verdünnte Essigsäure greift das Xanthogenat zunächst nicht an und zersetzt nur die beigemengten Sulfocarbonate unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Beim Stehen wird Stärkeviscose dünner, sie „reift"; aber auch nach Monaten tritt kein Koagulieren ein. Durch Erhitzen wird sie zersetzt. 2—3 Moleküle Natronlauge in 5—20proz. Lösung geben gute Viscosen, mehr Natron bildet nur mehr Sulfocarbonat; eine 50proz. Lauge gibt weder Natronstärke noch Viscose. Die Einwirkungsdauer ist 24 Stunden. Zur Isolierung des festen Xanthogenats wird die rohe Viscose in Alkohol eingetropft unter Bewegung mit einem Pistill; in letzterem Falle wickelt sich das Xanthogenat fadenförmig um das Pistill. Das Produkt wird wieder in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, bis das Xanthogenat farblos wird und mit Säuren keinen Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Diese Reinigung läßt sich nur viermal wiederholen; schließlich bleibt der Niederschlag feinst verteilt in der Flüssigkeit schweben und kann von dieser nicht getrennt werden. Das Trocknen der Niederschläge bietet Schwierigkeiten; es gelingt durch Kneten der zähen Masse mit Alkohol und dann mit Äther; im Vakuumexsiccator blähen die entweichenden Ätherdämpfe den Teig zu einer voluminösen Masse auf, die sich alsbald pulverisieren läßt und an Gewicht nicht mehr verliert; farblose Präparate färben sich dabei wieder gelb, ohne aber ihr Gewicht zu verändern. Bei der Herstellung entsteht zunächst das normale Xanthogenat:

$$\left[C_6H_8O_3{<}\begin{matrix}ONa\\ O-CS-SNa\end{matrix}\right]_n$$

Beim Lösen und Umfällen verläuft Hydrolyse nach zwei Richtungen; einmal unter Abspaltung des Alkoholatnatriums und zweitens unter Verseifung mit Abspaltung der Sulfocarbonatgruppe:

$$[C_6H_8O_3(ONa) \cdot OCS_2Na]_n + n\,H_2O = [C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na)_n + NaOH\,,$$

$$[C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na]_n + {}^1/_2 n\,H_2O = [C_{12}H_{19}O_9 \cdot OCS_2Na]\,{}^1/_2 n + {}^1/_2 n\,CS_2 + {}^1/_2 n\,NaOH\,,$$

so daß folgende Xanthogenate entstehen können:

1.	$[C_6H_8O_3(ONa) \cdot OCS_2Na]_n$	mit	1	Rest	$C_6H_{10}O_5$:	2	Atom	S : 2	Atom Na
2.	$[C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na]_n$	„	1	„	$C_6H_{10}O_5$:	2	„	S : 1	„ Na
3.	$[C_{12}H_{18}O_8(ONa) \cdot OCS_2Na]\,{}^1/_2 n$	„	1	„	$C_6H_{10}O_5$:	1	„	S : 1	„ Na
4.	$[C_{12}H_{19}O_9 \cdot OCS_2Na]\,{}^1/_2 n$	„	1	„	$C_6H_{10}O_5$:	1	„	S : $^1/_2$	„ Na
5.	$[C_{18}H_{28}O_{13}(ONa) \cdot OCS_2Na]\,{}^1/_3 n$	„	1	„	$C_6H_{10}O_5$:	$^2/_3$	„	S : $^2/_3$	„ Na
6.	$[C_{18}H_{29}O_{14} \cdot OCS_2Na]\,{}^1/_3 n$	„	1	„	$C_6H_{10}O_3$:	$^2/_3$	„	S : $^1/_3$	„ Na

Die Xanthogenate lösen sich nach viermaliger Fällung noch klar in Wasser zu zähen Flüssigkeiten und enthalten keine durch Jodlösung nachweisbare freie Stärke. Zerlegt man die gereinigten Präparate mit alkoholischer Salzsäure, so fällt in berechneter Menge Stärke aus, die, mit Alkohol und Äther gereinigt, sich mit Jodlösung tiefblau färbt, gelöst $[\alpha]_D = +196°$ zeigt. Beim „Reifen" der Stärkeviscose finden ähnliche hydrolytische Vorgänge statt wie beim wiederholten Lösen und Ausfällen junger Viscose, doch geht die Hydrolyse nicht weiter. Durch 12tägiges Stehen und 3maliges Fällen ist aus dem normalen primären Xanthogenat $[C_6H_8O_3(ONa) \cdot OCS_2 \cdot Na]_n$ ein solches entstanden, welches auf einen Stärkerest $C_6H_{10}O_5$ nur noch je etwa $^1/_3$ Atom Schwefel und Natrium enthält. Nach weiteren 2 Monaten ist noch keine Stärke abgeschieden, sondern ist anscheinend noch ein Xanthogenat, sehr dünnflüssig, gelöst. Das Dünnwerden der Viscose ist eine Folge der Einwirkung des Ätznatrons auf die Stärke, wobei die Stärke aber nicht in Dextrine verwandelt wird.

Stärkeglycerinphosphorsäure. Entsteht bei der Behandlung von Stärke mit einer konzentrierten Lösung von Glycerinphosphorsäure[1]).

---

[1]) Louis Charles Reese, London, D. R. P. Kl. 120, Nr. 251 803 vom 20. Nov. 1910 (8. Okt. 1912).

Jodstärke (Bd. II, S. 152). Die von der Stärke absorbierte Jodmenge variiert mit der Menge an fremden Stoffen in der Lösung und auch mit der Kaliumjodidmenge. Hält man die Konzentration an Jod und Jodkalium konstant und variiert die Stärkemenge, so verläuft die Absorption genau nach der Absorptionsformel. Jedoch spielt der physikalische Zustand der Stärke ebenfalls eine Rolle, indem rohe Stärke weniger Jod als gekochte absorbiert. Beim tüchtigen Durchschütteln steigt ebenfalls die Jodabsorption. Nach Harrison[1]) ist Jodstärkelösung eine kolloidale Jodlösung, in der die Stärke die Rolle eines Schutzkolloids spielt Alkohol, Wärme, Jodkalium, Chlorjod vermindern die Schutzwirkung der Stärke und führen kolloides in gelöstes Jod über. Salze, welche die Löslichkeit des Jods vermindern, vermehren die Neigung zur Bildung kolloidaler Jodlösungen.

Anhang (Bd. II, S. 153): **Lerp-Amylum**[2]). In den Blättern von Eucalyptus dumosa Cunn. ein nicht näher bekanntes stärkeähnliches Kohlenhydrat.

Im Humus fand Leavitt einen stärkeähnlichen Körper, der mit verdünnter Salzsäure, mit Diastase und darauffolgender Hydrolyse mit Säuren reduzierbare Zuckerarten ergab[3]).

Lösliche Stärke (Bd. II, S. 154).

Darstellung: Ein Verfahren zur Herstellung der löslichen Stärke besteht darin, daß man gewöhnliche Stärke in saurer Flüssigkeit mit Luft behandelt. Vor oder während des Einblasens der Luft werden katalytisch wirkende Substanzen: Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt usw. Salze zugesetzt. Je nach der Dauer der Einwirkung der Reagenzien ist der Löslichkeitsgrad des Endproduktes verschieden und somit regelbar. Es kann schließlich eine Stärke gewonnen werden, die in warmem Wasser vollkommen löslich ist[4]).

Mit Wasser zu einem Brei angerührte Stärke wird auf heißen Zylindern oder Platten verkleistert und getrocknet, worauf die gewonnenen Stärkeflocken gemahlen werden[5]).

Man gießt unter kräftigem Umrühren einen 1—2proz. Stärkekleister aus gewöhnlicher Kartoffelstärke in überschüssiges Aceton. Man erhält einen flockigen Niederschlag, der nach dem Zerreiben mit Aceton und Trocknen im Vakuum ein weißes, leichtes Pulver darstellt, welches nicht nur in heißem, sondern auch in kaltem Wasser so gut wie vollständig löslich ist[6]).

Physiologische Eigenschaften: Bei der diastatischen Hydrolyse der löslichen Stärke erfolgt die Bildung reduzierender Körper, als Maltose berechnet, unter der Einwirkung einer begrenzten Menge Amylase im Sinne des logarithmischen Gesetzes der unimolekularen Reaktionen. Eine große Anzahl sekundärer Vorgänge sind imstande, die Kurve, welche die Geschwindigkeit der Verzuckerung wiedergibt, zu modifizieren; unter bestimmten Einflüssen erfolgt eine Beschleunigung der Reaktion, und die Kurve wird eine Gerade oder eine andere Kurve mit weniger steilem Anstieg; unter anderen Einflüssen wird die Reaktion langsamer. Unter den sekundären Vorgängen, welche die Hauptreaktion verdecken, sind zu nennen die Geschwindigkeit, mit welcher die Verzuckerung sich vollzieht, selbst, die Heterogenität der Stärke, die Abschwächung der Diastase durch die Wärme, die Rolle der chemischen Agenzien, die Koagulationen, welche im Verlauf der Reaktion erfolgen[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Als wässerige Lösungen von Stärke 25 Minuten lang auf dem Wasserbade der Einwirkung von verdünnter Salzsäure, Bromwasserstoff, Ameisensäure und Essigsäure verschiedener Konzentration unterworfen waren, so war die gebildete Glucosemenge annähernd proportional der verwandten Säurenmenge[8]).

0,2—1proz. Lösungen von löslicher Stärke werden durch die ultravioletten Strahlen verändert, so daß die Jodreaktion violett, rot, rosa, schließlich braun wird, endlich vollkommen verschwindet. Noch schneller erfolgt diese Umwandlung, wenn die Konzentration der Lösung

---

[1]) William Harrison, Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide 9, 5—9 [1911].

[2]) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **196**, 7 [1871].

[3]) Sherman Leavitt, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 601—604 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1325.

[4]) Administration der Minen von Buchsweiler Akt.-Ges., Buchsweiler, D. R. P. Kl. 89k, Nr. 227 606 vom 14. März 1909 (21. Okt. 1910).

[5]) Julius Kantorowicz, D. R. P. Kl. 89k, Nr. 250 405 vom 21. April 1911 (6. Sept. 1912).

[6]) A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 617—618 [1912].

[7]) Henri van Laer, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 84—109; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1687.

[8]) W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 213—215.

abnimmt und die Lösung angesäuert wird. Fehlingsche Lösung wird nach der Bestrahlung der Lösung deutlich reduziert. Der gebildete Zucker scheint Maltose zu sein[1]).

Die Zersetzung einer Lösung von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd in 100 ccm Wasser wird durch Zusatz von 1% Glykogen verlangsamt. Bei Zusatz größerer Mengen Stärke nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder zu[2]).

Durch Wasserstoffsuperoxyd allein oder durch Wasserstoffsuperoxyd + kolloidales Eisen werden die Stärkelösungen nicht angegriffen. Durch Wasserstoffsuperoxyd + Ferrichlorid wird lösliche Stärke mit meßbarer Geschwindigkeit verzuckert. Das Wasserstoffsuperoxyd wird in diesem Falle vollständig zersetzt und die Menge der gebildeten reduzierenden Substanzen hängt von der Menge des angewandten Ferrichlorids und des Wasserstoffsuperoxyds ab[3]). Über die Löslichkeit von Wasserstoff in Lösungen von Stärke haben Findlay und Shen[4]) Untersuchungen angestellt.

Amylose[5]) (Bd. II, S. 156).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheint ein Übergangsprodukt von den krystallisierenden Sacchariden zu den komplexen Polysacchariden zu sein, das in all seinen Eigenschaften zwischen jenen beiden Gruppen steht. Das Verhalten gegen den elektrischen Strom s. bei Bottazzi und Victorow[6]). Besitzt die Eigenschaft wie das Inulin, sich beim Altwerden oder unter der Einwirkung der Kälte spontan aus ihren Lösungen abzuscheiden. Diese Rückbildung ist um so vollständiger, je reiner die Substanz war. Läßt man ein Gemisch von Amylose und Amylopektin oder Stärkekleister alt werden, oder unterwirft man diese Substanzen der Einwirkung der Kälte, so reißt die ausfallende Amylose fast das gesamte Amylopektin mit sich nieder[7]).

Amylopektin[5]) (Bd. II, S. 159).

Vorkommen: Die Hülle des Stärkekorns ist ein Komplex aus Mineralsubstanzen und wirklichem Amylopektin[7]). Nach Tanaka[8]) enthalten die sich mit Jod rotfärbenden Stärkekörner des leimhaltigen Reises (Oryza glutinosa), einer leimhaltigen Varietät von Panicum miliaceum, von Andropogon Sorghum Brt. var. vulgaris Hack, und von einer leimartigen Varietät des Kaoliang mehr Amylopektin als die gewöhnlichen Stärkekörner.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das gereinigte oder nicht gereinigte Amylopektin scheidet sich aus seinen Lösungen weder beim Altern noch unter dem Einfluß der Kälte ab. Läßt man ein Gemisch von Amylose und Amylopektin oder Stärkekleister alt werden, oder unterwirft man diese Substanzen der Einwirkung der Kälte, so reißt die ausfallende Amylose fast das gesamte Amylopektin mit nieder[7]). Das Verhalten gegen den elektrischen Strom s. Bottazzi und Victorow[9]).

Florideenstärke (Bd. II, S. 160).

Durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren wird aus Florideenstärke, die aus Furcellaria fastigiata bereitet war, nur Glucose erhalten. Die durch warmes Wasser verkleisterte Florideenstärke wird schnell durch Malzdiastase verzuckert, die unveränderten Körner werden dagegen nicht gelöst[10]).

---

[1]) L. Massol, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 902—904 [1911].

[2]) Z. Gruzewska, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **7**, 744—747 [1910].

[3]) O. Durieux, Bull. de la Soc. chim. Belgique **27**, 90—97 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1870.

[4]) Alexander Findlay u. Bucchok Shen, Journ. Chem. Soc. **101**, 1459—1468 [1912].

[5]) N. Castoro, Gazz. chim. ital. **39**, I, 603—607 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 974.

[6]) F. Bottazzi u. C. Victorow, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, II, 7—14 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 969.

[7]) Z. Grusewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 785—788 [1911].

[8]) Yoshio Tanaka, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 578—581 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 309.

[9]) F. Bottazzi u. C. Victorow, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5], **19**, II, 7—14 [1910]; Chem. Centralbl. **1910** II 969.

[10]) Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 171—197 [1913].

Dextrine.

Aus der Jodreaktion der Dextrine und der Stärkecellulosen schließt Harrison[1]), daß sich diese von der Stärke nur durch den Dispersitätsgrad und nicht chemisch unterscheiden. Die Verschiedenheit der Löslichkeit läßt sich auf Verschiedenheit der Quellungsfähigkeit zurückführen. Die verschiedene Fällbarkeit durch Alkohol wird darauf zurückgeführt, daß absorbierte Salze die Fällbarkeit beeinflussen. Auch die Verschiedenheit der optischen Aktivität ist nicht vorhanden, wenn man den Gehalt an Maltose in Rechnung setzt. Malzextrakt umwandelt die Oberfläche der Stärkekörner in Maltose und soll durch Auflösung dieser Oberfläche die Teilchengröße vermindern[1]). Allerdings liegt in dieser Auffassung viel mehr Hypothese als Tatsache.

Erythrodextrin (Bd. II, S. 165).

Physiologische Eigenschaften: Bei der Resorption von Erythrodextrin beim Hund ist ceteris paribus die Menge des zur Resorption gelangenden Stoffes direkt proportional und die Menge des Wassers umgekehrt proportional der Quadratwurzel der zugeführten Mengen. Bei ungewöhnlich großen Konzentrationen wächst die Flüssigkeitsmenge bei der Resorption im Darm an, anstatt abzunehmen. Die Stoffresorption ist dabei der Quadratwurzel nicht proportional. Die Menge des Darmsaftes (nach dem Stickstoff beurteilt), welche sich bei Erythrodextrinverdauung von der Darmmucosa abscheidet, ändert sich direkt mit der Quadratwurzel aus der gelösten Substanz[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch 5 g Tierkohle werden aus 50 ccm einer Dextrinlösung etwa 90% des Erythrodextrins entfernt[3]).

Natürliches Dextrin.

Vorkommen: Im Macis (Samenmantel der Muskatnuß Myristica fragrans Houtt.)[4]). In den Samen von Sinapis alba L. 5,85% (?)[5]). Im Moringa-Gummi aus der Ölmoringe (Moringa pterygosperma Gaertn.; Moringa oleifera Lam., Guilandia Moringa L.)[6]). In der Frucht von Menispermum canadense[7]).

In den Blättern von Zygadenus intermedius[8])	3,26%
In der Zwiebel von Zygadenus intermedius	1,40%
In der Wurzel von Zygadenus intermedius	0,34%

Leoncini[9]) fand bei der Analyse des Kastanienmehles keine oder nur Spuren von Dextrinen. Die Anwesenheit größerer Mengen der Dextrine ist demnach nur eine Folge zu hoher Temperatur bei der Röstung der Kastanien.

Dextrin (Bd. II, S. 172).

Darstellung: Lufttrockene Stärke wird mit der für die Dextrinierung erforderlichen, möglichst konzentrierten Säure aufs innigste gemischt und in kleinen Mengen mit verhältnismäßig größeren, in Bewegung befindlichen Dextrinmengen, bei der für die Dextrinierung

---

[1]) William Harrison, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide **9**, 5—9 [1911].
[2]) E. S. London u. O. E. Gabrilowitsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 322—324 [1911].
[3]) Hans Euler u. Beth af Ugglas, Arkiv f. Kemi, Mineral. oth. Geol **3**, Nr. 30 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1551.
[4]) Tschirch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 138 [1873].
[5]) Pelouze, Journ. de chim. méd. **1830**, 577; Journ. de Pharmacie **1831**, 271.
[6]) Wiesner u. Beckerhinn, Dinglers Polytechn. Journ. **193**, 166 [1869].
[7]) Ray E. Neidig, Chem. News **102**, 40—41 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 668.
[8]) Fred. W. Heyl u. L. Chas. Raiford, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 206—211 [1911].
[9]) Giovanni Leoncini, Stazioni sperim. agr. ital. **44**, 113—118 [1911].

erforderlichen Temperatur zusammengebracht[1]). Dextrin, technische Darstellung und Verwendung[2]).

Bestimmung: Über den Nachweis von Dextrin in Nahrungsmitteln hat Vollant[3]) veröffentlicht.

Bestimmung im Bier: Pozzi-Escot[4]) empfiehlt, 50 ccm Bier auf 4—5 ccm einzudampfen, mit Alkohol zu fällen, zu zentrifugieren, den Niederschlag ein zweites Mal zu fällen, mit wenig Aceton oder Äther zu waschen und bei 80—90° und dann über Schwefelsäure zu trocknen.

Physiologische Eigenschaften: Kolibakterien greifen Dextrin nur in sehr starker Bouillon an, und da waren von 9 Stämmen nur 3 wirksam[5]). Wird durch Rhizopus chinensis unter Bildung von Milchsäure vergoren[6]).

Assimilationsvermögen und Gärvermögen für Dextrine gehen nur bei einigen stark vergärenden Hefen und Schimmelpilzen zusammen, so bei Monilia variabilis, Sachsia suaveolens, Schizosaccharomyces Pombe. Von anderen Hefen und Schimmelpilzen wird das Wurzeldextrin assimiliert, aber nicht vergoren. Hefe Frohberg assimiliert die Dextrine kräftig, Hefe Saaz gar nicht. Bei Luftabschluß dürften die Kulturhefen das Dextrin nicht so gut assimilieren[7]).

Lösungen käuflicher Dextrine (15%) setzen die Wirksamkeit der Amylase auf 25% des Urwertes herab. In 20proz. Lösung ermöglicht bei 10minutiger Erhitzungsdauer auf 60° vollständige Erhaltung der enzymatischen Kraft der Amylase[8]). Zusatz von Dextrin verlangsamt die Verdauung von Casein mit Pepsinsalzsäure. Diese Verlangsamung ist der zugesetzten Dextrinmenge proportional[9]).

Nach intravenöser Injektion von Dextrin am Hund läßt sich das Verhalten des Dextrins im Blute optisch durch die Änderung des Drehungsvermögens des Blutserums bzw. Plasmas sehr schön verfolgen[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Als wässerige Dextrinlösungen längere Zeit hindurch bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Salzsäure, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoffsäure unterworfen waren, reduzierte die Lösung in sämtlichen Fällen Fehlingsche Lösung[11]). Unter der Einwirkung von verdünnter Salzsäure und Bromwasserstoff wird Dextrin leichter verzuckert als Stärke; unter der Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure ist ein solcher Unterschied nicht zu beobachten[12]). Oxalsäure und Malonsäure wirken auf Dextrin stärker ein als auf Stärke; durch Milchsäure oder Weinsäure werden dagegen Stärke und Dextrin annähernd gleich schnell verzuckert[13]). Je 1 Gramm-Molekül Mineralsäure erzeugt aus Dextrin 20—23 Moleküle Glucose. Bei Verwendung von organischen Säuren beträgt diese Zahl 3—7[14]). Bei der Einwirkung von 0,5—1proz. Salpetersäure 25 Minuten auf dem Wasserbade bildet sich aus Dextrin mehr Glucose als aus Stärke; bei steigenden

---

[1]) H. Th. Böhme Akt. Ges. Chemnitz, D. R. P. Kl. 89k, Nr. 252 827 vom 26. Aug. 1909 (28. Okt. 1912).

[2]) E. Parow, Zeitschr. f. Spiritusind. **35**, 507—508 [1912]; Chem.-Ztg. **36**, 1085—1087 [1912]; Deutsche Essigind. **16**, 346—348 [1912].

[3]) André F. Vollant, Annales des Falsifications **4**, 504—509 [1911].

[4]) M. Emm. Pozzi-Escot, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et de Destill. **29**, 72—73 [1911].

[5]) Ch. Ed. Schmidt, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 577—582, 596—603, 609—615, 626—631, 645—648 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 43.

[6]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[7]) P. Lindner, Wochenschr. f. Brauerei **29**, 541—544 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1683.

[8]) A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].

[9]) N. E. Goldthwaite, Journ. of Biol. Chemistry **7**, 69—81 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1273.

[10]) Emil Abderhalden u. Paul Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 50 [1910].

[11]) W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1910**, 846—847.

[12]) W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 213—215.

[13]) W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 438—439.

[14]) W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 839.

Säurekonzentrationen liefert Dextrin weniger Glucose als die Stärke[1]). Gibt bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak beträchtliche Mengen Harnstoff[2]). Über die Löslichkeit von Wasserstoff in Lösungen von Dextrin haben Findlay und Shen[3]) Untersuchungen angestellt.

Dextrin β (Hexaamylose[4]); krystallinisches Amylodextrin) (siehe Bd. II, S. 177.)

$(C_6H_{10}O_5)_6 + 9\,H_2O$.

Molekulargewichtsbestimmungen auf direktem osmotischem Wege zeigen, daß die Verbindung tatsächlich eine Hexaamylose ist[5]).

Darstellung: Ein 5% Stärke enthaltender Kleister wird mit Kartoffelkeilen, auf denen sich der Bacillus macerans während einiger Tage entwickelt hat, beimpft. Bei einer Temperatur von 48° findet eine Verflüssigung der Stärke statt, wobei anfangs Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach etwa einer Woche wird durch einen Heißwassertrichter filtriert, mit Natronlauge neutralisiert und auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Man sättigt jetzt die Flüssigkeit mit Äther und läßt im Eisschrank bei 5° stehen. Es fällt dann ein schwimmsandähnlicher Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Nach Verjagen des Äthers wird mit Chloroform gesättigt und wieder bei 5° aufbewahrt. Die sich hierbei bildende sandige Fällung wird ebenfalls abgesaugt und zusammen mit der Ätherfällung verarbeitet. Die vereinigten Fällungen werden in kochendem Wasser gelöst und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich neben einem feinen Schlamm das Dextrin β, welches durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wird[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,0626 g der trockenen Substanz in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 7,1338 g; spez. Gewicht bei 24° = 1,0034; $[\alpha]_D^{24} = +157{,}9°$. Löslichkeit in Wasser bei 22° = 1,76%. Zersetzungspunkt der trockenen Substanz unscharf bei 268° (korr.).

Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink entsteht das Nonoacetat eines Trisaccharids (s. Triamylose).

Die Krystalle von Dextrin β sind tafelförmig nach (100). Spaltbarkeit nach (100) gut, nach (001) ziemlich gut, ebenso nach (010). Brechungsexponent etwas höher als 1,505 (Cedernholzöl). Doppelbrechend zweiachsig. Spaltblättchen: nach (100) und (001) gerade Auslöschung, keine Dispersion, mittlere Doppelbrechung, nach (010) schiefe Auslöschung von ungefähr 46°, starke Dispersion und geringe Doppelbrechung. Auf (010) tritt eine spitze, negative Bisectrix aus mit einem Achsenwinkel 2 E, der auf ungefähr 50° geschätzt wurde. Dispersion der optischen Achsen $\varrho < v$ sehr stark. Die Substanz ist monoklin, die Achsenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der c-Achse einen Winkel $c : \mathfrak{c}$ von ungefähr 46°.

Dextrin α (Tetraamylose[4]); krystallisierte Amylose) (siehe Bd. II, S. 177).

$(C_6H_{10}O_5)_4 + 2\,(C_2H_5)OH$.

Molekulargewicht in Wasser kryoskopisch gefunden in 2,5proz. Lösung: 642, 601, 680; in 3,3proz. Lösung: 610, 642, 678.

Darstellung: Die Mutterlauge von Dextrin β (s. dort) wird zuerst mit wenig Alkohol versetzt. Hierbei scheiden sich etwa vorhandene gummöse Dextrine von den Resten des Dextrins β ab. Nachher wird mit mehr Alkohol gefällt. Nach längerem Stehen fällt das Dextrin α krystallinisch aus[6]).

---

[1]) W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud, Rev. gén. de chim. pure et appl. **14**, 169—170 [1911].

[2]) R. Fosse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1448—1450 [1912].

[3]) Alexander Findlay u. Bucchok Shen, Journ. Chem. Soc. **101**, 1459—1468 [1912].

[4]) Hans Pringsheim u. Alfred Langhans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2533 [1912].

[5]) Wilhelm Bilz u. Wilhelm Truthe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1377 bis 1380 [1913].

[6]) F. Schardinger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **22**, 98 [1909]; **29**, 188 [1911].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zeigt denselben Brechungsindex wie Dextrin β, auch öfters dieselben äußeren Umgrenzungen. Auch die Doppelbrechung ist von derselben Größenordnung. Dagegen ist jedes Individuum optisch inhomogen, indem es aus zahlreichen, ganz verschieden orientierten Teilstücken zusammengesetzt ist, die mit ganz unregelmäßigen Grenzen zusammenstoßen und fast stets selbst wieder undulös auslöschen. 0,0534 g der trocknen Substanz in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 7,600; spez. Gewicht bei 23° = 1,005; $[\alpha]_D^{23} = +138,8°$. Die Löslichkeit in Wasser ist bei 22° = 17,94%. Bei 292° fängt die trockene Substanz an, sich zu bräunen und zu zersetzen. Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink entsteht das Hexaacetat eines Disaccharids (s. Diamylose).

Triamylose.[1])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 486,24.
Zusammensetzung (wasserfrei): 44,45% C, 6,18% H.

$$(C_6H_{10}O_5)_3 + 4\ H_2O.$$

Bildung: Entsteht bei der Verseifung von Triamylosenonoacetat.

Darstellung: 2 g Triamylosenonoacetat werden mit abs. Alkohol angefeuchtet und mit einer eiskalten Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm abs. Alkohol übergossen. Nach halbstündigem Stehen wird abgesaugt, dann in kaltem Wasser gelöst, das Filtrat mit Essigsäure genau neutralisiert und stark eingedampft. Nach 24 Stunden fallen schön ausgebildete Krystalle. Ausbeute 1,03 g oder 90% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert mit 4 Mol. Wasser. Die tafelförmigen, nicht sehr scharf ausgebildeten Krystalle sind von einem nach zwei parallelen Flächen vorherrschenden Dome und von schmalen Flächen mehrerer anderer Dome begrenzt. Eine pinakoidale Spaltbarkeit ist schwach ausgeprägt. Der mittlere Brechungsindex ist 1,51—1,52. Die Doppelbrechung ist ungefähr 0,01. Charakter positiv, Auslöschung auf allen Flächen gerade, System wahrscheinlich rhombisch. Die Substanz bewahrt nach dem Trocknen ihre krystallinische Struktur. Fängt bei 232° an zu bräunen; bei 260° ist noch keine Zersetzung eingetreten. Zersetzung gegen 300°. 0,0760 g in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 8,0156, spez. Gewicht 1,0033; $[\alpha]_D^{24} = +151,4$. Nach 24 Stunden bleibt die Drehung unverändert. Gibt genau dieselbe Jodreaktion wie Dextrin β (Hexaamylose).

Derivate: Triamylosenonoacetat $[C_6H_7O_2(O \cdot OC \cdot CH_3)_3]_3$. 4 g des gepulverten trocknen Dextrins β (Hexaamylose) werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und nach Zusatz eines kleinen Stückchens Chlorzink auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erwärmt, dann wird in 1 l kaltes Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl wird langsam fest. Nach dem Trocknen wird in heißem Toluol gelöst. Beim Erkalten fällt die Substanz in rundlichen Warzen aus. Nach dem Waschen mit Petroläther werden 5,5 g erhalten, d. h. 80% der Theorie. Zersetzungspunkt 142° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Methylalkohol; schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Äther. Aus Benzol krystallisiert sie nach längerem Stehen, ebenso aus abs. Alkohol in quadratischen Tafeln. Aus Nitrobenzol kommt sie bald wieder in Säulen heraus. Die Acetylbestimmung gibt auf 9 Acetylgruppen stimmende Zahlen. Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig gibt 890, 865, 861, 840, in Benzol 774. 0,1390 g in Eisessig gelöst; Gesamtgewicht 5,2589, spez. Gewicht 1,0655; $[\alpha]_D^{24°} = +112,9°$.

Diamylose.[2])

Mol.-Gewicht: 324,16.
Zusammensetzung: 44,45% C, 6,18% H.

$$(C_6H_{10}O_5)_2 = C_{12}H_{20}O_{10}.$$

Vielleicht

```
          ┌──────────────O──────────────┐
  O<CH · CH · (OH) · CH · (OH) · CH · CH(OH) · CH2>O
    CH2 · CH(OH) · CH · CH(OH) · CH(OH) · CH
                  └──────────O──────────┘
```

[1]) Hans Pringsheim u. Alfred Langhans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 45, 2541—2544 [1912].

[2]) Hans Pringsheim u. Alfred Langhans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 45, 2544 [1912].

oder vielleicht

```
                         ┌──────────O──────────┐
                         CH · CH · (OH) · CH · CH · CH(OH) · CH2 · OH
                      O<                        >O
HO · CH2 · (HO)CH · CH · CH · (OH) · CH · CH
                      └──────────O──────────┘
```

Bildung: Entsteht bei der Verseifung des Diamylosehexaacetats.

Darstellung: Die Verseifung des Diamylosehexaacetats geschieht in genau der gleichen Weise wie die des Triamylosenonoacetats (s. dort). Nach dem Versetzen des Zuckersirups mit Alkohol beginnt allmählich die Krystallisation. Wird zur Reinigung oft aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser $(C_6H_{10}O_5)_2 + 2\,H_2O$. Die nicht scharf ausgeprägten nadelförmigen Krystalle sind begrenzt von den 3 Pinakoiden, einem Vertikalprisma und mehreren Domen. Sie spalten ziemlich gut nach den 3 Pinakoiden. Der mittlere Brechungsindex wurde annähernd zu 1,52 bestimmt. Die wasserfreie Substanz bräunt sich bei 180°, ist bei 262° noch unzersetzt und zersetzt sich gegen 300°. Die kryoskopische Bestimmung gibt die Zahl 331 für das Mol.-Gewicht in Wasser. $[\alpha]_D^{24°}$ in Wasser $= +136{,}2°$ (0,0702 g Substanz, Gesamtgewicht 11,0140 g; spez. Gewicht 1,002); $[\alpha]_D^{24}$ in 50proz. Alkohol $= +136{,}4°$ (0,1784 g Substanz, Gesamtgewicht 17,2572 spez. Gewicht 0,929). Gibt keine Jodreaktion.

Derivate: Diamylose-hexaacetat[1]) $[C_6H_7O_2(O \cdot OC \cdot CH_3)_3]_2 = C_{24}H_{32}O_{16}$. Mol.-Gewicht: 576; gefunden in Eisessiglösung 564, 612 und 616. Entsteht bei der Acetylierung des Dextrins α (Tetramylose) in genau der gleichen Art wie die des Dextrins β (Hexaamylose) (s. dort). Die getrocknete Substanz wird aus Benzol umkrystallisiert. Die ausfallenden Krystalle zeigen einen auffallenden Dichroismus. Die Färbung schwankt zwischen gelblich und bläulich. Aus 4 g Dextrin α werden 6 g erhalten, d. h. 86% der Theorie. Zersetzungspunkt: 151,5—152,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig; schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Äther. Aus wasserhaltigem Aceton krystallisiert in quadratischen Tafeln, aus Toluol in langen Nadeln, aus Dimethylanilin und Nitrobenzol in Nadeln. Die Acetylbestimmungen stimmen auf die Gegenwart von 6 Acetylgruppen. 0,2614 g in Eisessig gelöst; Gesamtgewicht 4,3790; spez. Gewicht 1,061; $[\alpha]_D^{24°} = +100{,}6°$.

Dextrine aus Cellulose (Bd. II, S. 177).

Physiologische Eigenschaften: Der Preßsaft von Merulius lacrimans spaltet die Cellulosedextrine, die durch Behandlung von Cellulose mit 75proz. Schwefelsäure hergestellt waren[2]).

Erythrodextrin im Harn (Bd. II, S. 183).

Yashiro Kotake[3]) isolierte aus dem Harn eines Hundes, der 4 g Oxyphenylglyoxylsäure erhalten hatte, 0,23 g einer Substanz, die er als Erythrodextrin ansieht und die Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ gibt. Die Isolierung erfolgte aus dem mit Äther extrahierten und mit neutralem Bleiacetat behandelten Harn durch Fällung mit Bleiacetat und Ammoniak. Der Niederschlag gibt nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine aus konzentrierten wässerigen Lösungen mit Alkohol fällbare, weiße, flockige Substanz. $[\alpha]_D$ in 1 proz. Lösung $= +194{,}3°$. Die wässerige Lösung ist neutral, zeigt keine Opalescenz (Unterschied vom Glykogen), reduziert nicht alkalische Kupferlösung; bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure wird d-Glucose gebildet. Mit Jodjodkaliumlösung entsteht eine braunrote Färbung, die durch konz. Natriumacetatlösung in Violett umschlägt. Die Entstehungsursache dieser Substanz ist wahrscheinlich nicht durch die Verabreichung von Oxyphenylglyoxylsäure bedingt[3]). Leube[4]) fand eine Substanz von ähnlichem Verhalten bei zwei Diabetikern und sprach sie als Glykogen an.

---

[1]) Hans Pringsheim u. Alfred Langhans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2543 [1912].

[2]) H. Euler, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 250—251 [1912].

[3]) Yashiro Kotake, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 414—416 [1910].

[4]) Leube, Virchows Archiv **113**, 391 [1888].

Gallisin.[1])

Bildung: Bildet sich infolge der Säurewirkung bei der technischen Darstellung des Stärkezuckers auf bereits gebildete Glykose[2]).

Darstellung: Je 3 kg Stärkezucker wurden in je 15 l Brunnenwasser gelöst, die Lösung mit 1 kg Breipreßhefe 3 Tage bei 18—20° vergoren, das Filtrat auf 1250 ccm eingedampft, die Flüssigkeit 5mal mit je 1 l heißem Alkohol geschüttelt und 2mal mit je 1 l Alkohol am Rückflußkühler behandelt, endlich mit Äther ausgeschüttelt. Durch weiteres Eindampfen, zuletzt unter vermindertem Druck, wird ein Sirup erhalten, aus dem mit gleichen Teilen abs. Alkohol und Äther das Gallisin erhalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes amorphes Pulver. Trockensubstanz 92,46%, Aschegehalt 1% ($CaSO_4$), $[\alpha]_D$ in 10proz. Lösung = +94,63°, in 5proz. Lösung +97,70°.

Glykosin (?).[3])

Der schwer vergärbare Anteil des technischen Stärkezuckers besteht außer wenig Maltose nach Gatterbauer aus dem Kohlenhydrat Gallisin, das ein Disaccharid, ein Isomeres der Maltose sein soll. Wird durch Bierpreßhefe sehr langsam vergoren, Hefemaltose, und Emulsin spalten es unter Bildung von Glucose, ebenso Mineralsäuren und Oxalsäure.

Derivate: Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Rotbraun, anscheinend krystallinisch. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Schmelzp. 97—100°. Zersetzung 112—130°, je nach der Art des Erhitzens, dreht in alkalischer Lösung schwach nach rechts. Mit konz. Salzsäure gibt ein Ozon, aus dem sich mit Phenylhydrazin das Osazon zurückbildet.

p-Nitrophenylosazon $C_{24}H_{30}O_{13}N_6$. Durch Erhitzen der beiden Bestandteile in Eisessig. Zinnoberrotes amorphes Pulver. Schmelzp. 240°. Zersetzt sich bei 244—245°; färbt sich mit Natronlauge intensiv blau.

Hexabenzoylderivat $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{11}$. Nach dem Umlösen aus Eisessig. Schmelzp. 100—102°.

Ester mit p-Chlorbenzoylchlorid $C_{12}H_{16}(C_6H_4ClCO)_6O_{11}$. Schmelzp. 98°.

Ester mit m-Nitrobenzoylchlorid $C_{12}H_{11}(C_6H_4NO_2CO)_{11}O_{11}$. Entsteht beim Lösen des Glykosins in Wasser, bei Gegenwart von 8proz. Kalilauge und Zugabe des geschmolzenen m-Nitrobenzoylchlorids. Schmelzp. 130—132°.

Ester mit Benzolsulfochlorid. Schmelzp 90°. Zersetzungspunkt bei 125—130°.

Kohlenhydrate der Inulingruppe.

Inulin (Bd. II, S. 185).

Vorkommen: In den Wurzelknollen der Erdmandel (Cyperus esculentus T.)[4]). In der Zwiebel der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale L.)[5]), im Knoblauch[6]) (Allium sativum L. var. vulgare), in der Zwiebel (Allium Cepa L.)[6]), in der Zwiebel des Hundezahns (Erythonium Dens canis L.)[6]), der Wiesennarzisse (Narcissus Pseudo-Narcissus L.), der Tuberose (Polyanthes tuberosa L.)[6]), im Wurzelstock von Aristolochia cymbifera Mart. (Aristolochia grandi-

---

[1]) Schmitt u. Cobenzl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1000 [1884]. — Jos. Gatterbauer, Zeitschr. f. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel **22**, 265—290 [1911].

[2]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 301 [1891].

[3]) Jos. Gakerbauer, Zeitschr. f. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel **22**, 265—290 [1911].

[4]) Semmola, Journ. de chim. méd., de Pharmacie et de Toxicol. **1835**, 256. — Luna, Journ. de Pharmacie et de chim. **19**, 336 [1850]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **78**, 370 [1851].

[5]) Pelletier u. Caventou, Annales de Chim. et de Phys. [2] **14**, 69 [1820]. — Geiger u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 274 [1833]; Berl. Jahrb. d. Pharmazie **19**, 107; **20**, 135.

[6]) Chevastelon, Journ. Chem. Soc. **69**, 5 [1896].

flora Gom.)[1]) (Brasilien, Paraguay). Im Saft der Runkelrübe[2]). In den Samen von Aleurithes molukkana[3]): 1,8% (?). Im Rhizom von Jonidium Ipecacuanha Vent.[4]), Jonidium commune St. Hil., Jonidium glutinosum Vent. und Jonidium macranthemum Kl.[5]). Vielleicht in der Manna von Eucalyptus dumosa Cunn.[6]): 13,8%. In der Wurzel von Cephalaria procera L. In Lobelia fulgens, L. syphilitica L., Lobelia Bridgesii D. C. In Campanula latifolia L., C. rapunculus L., C. lamiifolia Bieb., C. rapunculoides L., C. pyramidalis L., Canarina campanulata Lam., Michauxia campanuloides L'Her., Musschia Wollastoni Wats, Jasione montana L., Phyteuma limoniifolium Sibth., Ph. spicatum L., Ph. nigrum Schm., Symphyandra pendula D. C., Trachelium coeruleum L., Pratia angulata Hook, Isobolus Herrii D. C., Isotonia petraea F. Müll, I. axillaris Lindl., Siphocampylos canus Presl., Stybidium adnatum R. Br., St. lineare Sw., St. suffruticosum, Scaevola suaveolens R. Br.[7]). In Adenostyles alpina, Eupatorium cannabinum, Aster alpinus L., Inula britannica L., Inula media M. B., Pulicaria dysenterica Gaertn., Rudbeckia laciniata L., Antennaria margaritacea R. Br., Carpesium cernuum L., Silphium perfoliatum, Helenium autumnale L., Anacyclus pyrethrum D. C., Anthemis ptarmica L., Solidago canadensis L., Solidago Virgaurea L., Artemisia vulgaris, Senecio Kaempferi D. C., Senecio vulgaris L., Arnica montana, Tussilago Farfara, Petasites officinalis, Carlina acaulis, Atractylis gummifera[7]). In den Samen der Cichorie (Cichorium Intybus L.)[8]). In erheblicher Menge im Parenchym junger Blätter von Cichorium Intybus.

Anacyclus officinarum Hayne[9])	bis 40%
Arctium majus Schk.	bis 45%
Arctium minus Schk.	19%
Arctium tomentosum[9])	27%

Die großen Mengen Inulin in den lebenden Zellen der Reservestoffbehälter werden vermutlich durch geringe Anteile anderer Substanzen (andere Polysaccharide, Calciumphosphat) in Lösung gehalten. Die sog. amorphen Inulinklumpen sind wahrscheinlich nicht einheitlicher Natur; auch in ihnen tritt das Inulin krystallinisch auf. Die Inulinkrystalle werden gewissermaßen durch andere Körper verkittet[10]).

Bildung: (Bd. II, S. 185): In Cichorium Intybus entsteht Inulin beim Keimungsprozeß aus Fett. Das Inulin ist höchstwahrscheinlich ein Produkt der Kohlensäureassimilation[8]).

Nachweis: Veranlassung zu Verwechslungen mit Inulin auf optischem Wege geben nicht nur Calciumphosphatsphärite, sondern auch harzig-ölige Sekrete und Hesperidin[10]). Die Farbenreaktionen von Molisch und Green sind wegen der in konzentrierter Form benutzten Säuren, die teils das Gewebe sofort zerstören, teils zu stark und zu schnell hydrolysieren, zum Inulinnachweis nicht zu empfehlen. Brauchbare Resultate geben Pyrogallol- und Resorcinsalzsäure (0,1 g in 5 g Alkohol und 5 g konz. Salzsäure); erstere färbt beim kurzem, gelindem Erwärmen (kein Kochen) violettrot, letztere zinnoberrot. Der Reaktion hat unbedingt eine Vorbehandlung der Präparate vorauszugehen, bestehend in einer 8tägigen Maceration in Weinsäure-Alkohol (zur Entfernung der Alkaloide); in einer möglichst langen (8—10 Wochen) Maceration in Alkohol (zur Härtung des Inulins) und in einem Auswaschen mit Wasser (zur Entfernung von in Wasser löslichem Zucker usw.). Membransubstanzen, ebenso Stärke, treten unter diesen Versuchsbedingungen nicht mit in Reaktion[10]).

Physiologische Eigenschaften: Der Gehalt der Blätter an Inulin und an Fructose ist am Morgen der gleiche wie am Nachmittag, ein Verhalten, das von dem der Stärke durchaus abweicht. Bei der Beurteilung dieser Verhältnisse ist aber zu berücksichtigen, daß Inulin

---

[1]) Brandes, Annalen d. Pharmazie 7, 285 [1834]. — Sobral, Chem.-Ztg. 11, 379 [1887]. — Parodi, Jahresber. d. Pharmazie 1878, 1868.

[2]) Buchner, L. Meier, Buchners Repertorium 45, 1, 157 [1847]. — Wittstein, Buchners Repertorium 15, 370 [1839].

[3]) Fendler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 1025 [1903].

[4]) Barnes, Pharmaz. Journ. 15, 515 [1884]. — Beauvisage, Bull. Soc. Botan. Belgique 1888, 12.

[5]) G. Kraus, Sitzungsbericht der Naturforscher-Gesellschaft, Halle 1879, 25. Jan.

[6]) Flückiger, Archiv d. Pharmazie 196, 7 [1871].

[7]) H. Fischer, Beiträge z. Biologie d. Pflanzen 8, 86 [1898].

[8]) V. Grafe u. V. Vouk, Biochem. Zeitschr. 43, 424—433 [1912].

[9]) Dragendorff, Material zu einer Monographie des Inulins 1870.

[10]) O. Tunmann, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft 20, 577—585 [1910].

selbst löslich und diffusibel ist, so daß es auch ohne vorherigen Abbau zu Zucker durch die lebende Zelle wandern kann. Die Wurzel der Cichorie zeigt mit fortschreitender Entwicklung eine stetige Anreicherung an Inulin und damit parallel eine Abnahme des reduzierenden Zuckers, bis schließlich, nach Erreichung eines gewissen Maximums des Inulingehaltes, auch die Zuckermenge wieder ansteigt[1]).

Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen schwach vergoren[2]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe nicht vergoren[3]). Wird von Rhizopus Delemar, nicht aber von Rhizopus nigricans vergoren[4]). Aspergillus melleus hydrolysiert Inulin[6]). Penicillium Camemberti spaltet stark Inulin[5])[7]). Wird durch Rhizopus chinensis nicht zu Milchsäure vergoren[8]). Frischer Placentabrei spaltet Inulin, das trockene Pulver nicht[9]). Das trockene Pulver der Schweinemilz hydrolsiert Inulin[10]). Nach subcutaner Injektion von Inulin vermag Blutplasma Inulin nicht zu spalten[11]).

Weder die Macerationen der verschiedensten Organe von Hund und Kaninchen, noch der Pankreassaft ist imstande, Inulin zu spalten, selbst nach vorausgegangener Fütterung mit inulinreichem Futter. Dagegen spaltet der Magensaft energisch, was jedoch auf die Salzsäure zurückzuführen ist. Der Hepatopankreas der Weinbergschnecke (Helix pomatia) hydrolysiert das Inulin, wenn auch langsam[12]).

Die Untersuchung der auf inulinhaltige Nahrung gesetzten Kaninchen ergab, daß eine längere, d. h. 3 Wochen bis 6 Monate fortgesetzte Fütterung mit Topinamburknollen in der Regel (neben 10 positiven 2 negative Fälle) zum Auftreten bzw. zur Verstärkung von fermentativer Inulinspaltung führt. Dieselbe vermag in einzelnen Fällen relativ hohe Grade zu erreichen; nach 48stündigem Digerieren und 100stündigem Gären bis zu einer CO_2-Entwicklung, die einer 0,8proz. Traubenzuckerlösung entspricht, wie sie bei inulinfrei gefütterten Kaninchen nicht zu beobachten ist. Immer bleibt jedoch die Inulinspaltung unvollständig. Das Pankreas scheint mehr Ferment zu bilden als die Darmschleimhaut. Auf Inulin wirksame Extrakte spalten auch Lichenin (s. dort), allerdings nicht immer in demselben Betrage[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 187): Diffusionskoeffizient einer 2proz. Lösung 0,13; einer 0,01n-Lösung 0,132; einer 0,005n-Lösung 0,138[14]). Gibt bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak beträchtliche Mengen Harnstoff[15]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Bildung von Fructose und etwas Ozon auf[16]). Wird durch ultraviolette Strahlen unter Bildung reduzierender Substanzen, wahrscheinlich Glucose und Fructose, zersetzt[17]).

---

[1]) V. Grafe u. V. Vouk, Biochem. Zeitschr. **47**, 320—330 [1912].

[2]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

[3]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912].

[4]) J. Hauzawa, Mykol. Zentralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[5]) Arthur Wayland Dox, U. S. Departm. of Agric. Bull. **120**; Chem. Centralbl. **1910**, II, 172.

[6]) M. Yukawa, Journ. Agric. Tokyo **1**, 357—366 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 743.

[7]) Arthur Wayland Dox, Journ. of Biol. Chemistry **6**, 461—467 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1757.

[8]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[9]) Walther Löb u. Shigeji Higuchi, Biochem. Zeitschr. **22**, 316—336 [1909].

[10]) Tamio Tanaka, Biochem. Zeitschr. **37**, 249—261 [1911].

[11]) Ernst Weinland, Zeitschr. f. Biol. **47**, 279 [1905]. — Emil Abderhalden u. Georg Kapfberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 25 [1910].

[12]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **44**, 402—414 [1912].

[13]) Armin von Tschermak, Biochem. Zeitschr. **45**, 452—462 [1912].

[14]) L. William Öholm, Meddelander från K. Vetenskafsakademiens Nobelinstitut **2**, Nr. 23 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1649.

[15]) R. Fosse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1448—1450 [1912].

[16]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].

[17]) L. Massol, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1645—1646 [1912].

Cellulosen[1]) (Bd. II, S. 198).

Echte Cellulose (Bd. II, S. 199).

Eine Übersicht über die aufgestellten Celluloseformeln und wichtigsten Acyl- und Alkaliderivate, Reaktionen und Abbauprodukte der Cellulose hat Beltzer[2]) gegeben.

$$n \cdot C_6H_{12}O_6 - (n - 1)H_2O$$ [3]).

Bei $n$facher Kondensation ist die Zahl der substituierten Hydroxylgruppen auf je einer Formel von $C_6 = \frac{2}{n} + 3$. Die maximale Zahl der substituierten Hydroxylgruppe ist demnach annähernd 3, was mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmt[4]).

Mosenthal[5]) hat eine Formel für Cellulose konstruiert, wobei die einzelnen Hexosekomplexe durch Acetalbindungen verknüpft sind.

Vorkommen. Rohfaserbestimmungen in Samen:

In der Trockensubstanz des Kernes von Gingko biloba[6])	1%
Seestrandkiefer[7]) (Pinus pinaster Sol.; Pinus maritima Poir.)	35,53%
Kiefer (Picea excelsa Lk.)[7])	25,4 %
Edeltanne (Abies pectinata)[8])	31,4 %
Lärche (Larix europea)[7])	51,7 %
Dattelpalme (Phoenyx dactylifera)[9])	23,24%
Im Endosperm der Cocosnüsse (Cocos nucifera) bei 46% Wasser[10])	3,39%
In der Steinschale (Endocarp) der Früchte der afrikanischen Ölpalme (Elaeis guineensis) bei 10—11% Wasser[11])	68—75%
In den Samen der Malabar-Cardamome (Elettaria cardamomum Maton[12])	11—17%
Pfeffer (Piper nigrum L.) (weißer Pfeffer) neben 13,39% Wasser[13])	7,17%
Kissi-Pfeffer (Piper Famechoni Heck) neben 14,6% Wasser[14])	10%
In frischen Kernen der Nüsse des Waldnußbaumes (Juglans regia L.) neben 20 bis 27% Wasser[15])	1—2%
Im Samen der Lambertnuß (Corylus tubulosa Willd.) neben 3,77% Wasser[16])	3,28%
Hanf (Cannabis sativa L.)[17])	26,33%

[1]) Viele Angaben über Cellulose befinden sich in dem Werke von Carl G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose unter besonderer Berücksichtigung der Textil- und Zellstoffindustrie. Berlin 1910—1912. — Weitere neue Literatur über Cellulosen: C. Piest, Die Cellulosen. Ihre Verarbeitung und ihre chemischen Eigenschaften. Stuttgart 1910. — C. F. Cross u. E. J. Bevan, Researches on Cellulose, Part III. London 1912. — W. Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Darmstadt 1911. — F. J. G. Beltzer u. J. Persoz, Les Matières Cellulosiques. Textiles naturels et artificiels. Pâtes à papier et papiers. Paris 1911.

[2]) Francis J. B. Beltzer, Rev. gén. chim. pure et appl. **13**, 20—38 [1910].

[3]) Kiliani, Chem.-Ztg. **32**, 366 [1908].

[4]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 254—256 [1910].

[5]) H. de Mosenthal, Journ. of the Soc. Chem. Ind. **30**, 782—786 [1911].

[6]) Langley, Journ. of Amer. Chem. Soc. **29**, 1513 [1907]. — Senft, Pharmaz. Post **40**, 265 [1907].

[7]) E. Schulze, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **55**, 275 [1901].

[8]) E. Schulze, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **49**, 203 [1907]; **55**, 275 [1901].

[9]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 868.

[10]) So Bizio, Journ. de Pharmacie 455 [1833]. — Nallino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 731 [1872]. — Buchner, Repertorium d. Pharmazie **26**, 337.

[11]) Wehnert, Völcker u. Emmerling, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **50**, 13 [1898].

[12]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 961.

[13]) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — Heberband, Journ. de Pharm. et de Chim. **16**, 345 [1903]. — Härtel u. Will, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 567 [1907]. — Krämer u. Gindall, Amer. Journ. of Pharm. **80**, 1 [1908]. — Graff, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **14**, 425 [1908].

[14]) Barillé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1512 [1902].

[15]) Colby, Partial Report of Work Agricult. Exper. Station of University of California **1898**, 142. — Fallot, Journ. d'agric. prat. **1898**, 628.

[16]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 611.

[17]) Frankfurt, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 143 [1894]. — E. Schulze u. Frankfurt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1895]; Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 307 [1894].

Zuckerrübe (Beta vulgaris L. var. Rapa) neben 9,66% Wasser[1]	1,9 %
Chinesischer Lotus (Nymphaea tetragona Ggi.) (Kern ohne Schale)[2]	2,8 %
Echter Sternanis (Illicium verum Hock.) neben 7,6% Wasser[3]	20,4 %
Macis (Samenmantel der Muskatnuß Myristica fragrans Houtt.) neben 10,48% Wasser[4]	4,2 %
Myristica argentea[5]	2,07%
Macis (Samenmantel) von Myristica argentea[6]	4,57%
Schlafmohn (Papaver somniferum L.) neben 3,87—4,5% Wasser[7]	5,1—5,6%
Rübsen (Brassica Rapa L.) neben 7,88% Wasser[8]	9,91%
Raps (Brassica Napus L.) neben 7,28% Wasser[8]	5,95%
Schwarzer Senf (Brassica nigra Koch., Sinapis nigra L.) neben 7,57% Wasser[9]	10,95%
Weißer Senf (Sinapis alba L.) neben 7,18% Wasser[9]	10,27%
Hederich (Raphanus raphanistrum L.) neben 8,93% Wasser[10]	9,46%
Leindotter (Camelina sativa Crz.) neben 5,7—10% Wasser[11]	9—11,5%
Behennüsse (Nuces Behen aus Moringa Pterygosperma Gaertn., Moringa oleifera Lam., Guilandia Moringa L.) neben etwa 6% Wasser[12]	5,50%
Lupinus hirsutus L. neben 11,75% Wasser[13]	13,83%
Lupinus Termis Fork.[13]	8,26%
Lupinus Cruckshanksii Hook bei 11,75% Wasser[14]	5,93%
Lupinus linifolius Roth neben 11,75% Wasser[14]	11,22%
Lupinus albus L.[13]	11,92%
Lupinus angustifolius L. neben 14,28% Wasser[13]	12,20%

Rohfaser in Samen:

Vogelbeere, Eberesche (Pirus Aucuparia Gaertn., Sorbus Aucuparia L.)[15]	13,2 %
Samen von Salvia nilotica[16]	19%
Voandzeia Poissoni A. Chev. (Kerstingiella geocarpa Harms)[17]	12,70%
Voandzeia subterranea Dup. Th.	4,00%

Rohfaserbestimmungen in Früchten:

In den Früchten der Banane (Musa sapientium L.) neben 79% Wasser[18]	1,26%
In den Früchten der echten Vanille (Vanilla planifolia Andr.) neben 16—29% Wasser[19]	15—20%

[1]) Strohmer u. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **35**, 12, 164 [1906]. — Stollberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **35**, 159 [1906]; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **21**, 583 [1896].

[2]) Fridolin, Untersuchung der Gerbstoffe von Nymphaea alba usw. Diss. Dorpat 1884; Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **23**, 393 [1884].

[3]) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 248 [1903].

[4]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 965—966. — Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — W. Busse, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **11**, 390 [1895]; **12**, 628 [1896]. — Warburg, Die Muskatnuß. Leipzig 1897. — Muter u. Hackmann, Pharmaceutical Journ. **29**, 132 [1909].

[5]) W. Busse, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **11**, 390 [1895].

[6]) Winton, Ogden u. Mitchell, Jahresber. d. Connecticut Agric. Exper. Station **1898**, 208; **1899**, 102.

[7]) Mach, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **57**, 419 [1902].

[8]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 608.

[9]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 962.

[10]) Diercks, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 179, 434 [1883].

[11]) Sott, Landwirtschaftl. Futtermittel. Berlin 1889. S. 446.

[12]) van Itallie u. Nieuwland, Archiv d. Pharmazie **244**, 159 [1906]. — Lewkowitsch, The Analyst **28**, 342 [1903].

[13]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 593.

[14]) Flechsig, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **30**, 447 [1884]; **31**, 337 [1885]; **32**, 180 [1886].

[15]) van Itallie u. Nieuwland, Archiv d. Pharmazie **244**, 164 [1906].

[16]) A. Parrozzani, Stazioni sperim. agrarie ital. **42**, 807—812 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 289.

[17]) Auguste Chevalier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1374 [1910].

[18]) Boussingault, Journ. de chim. méd. **1836**, 296.

[19]) v. Leutner, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **10**, 675 [1871]. — Laube u. Aldendorf, Hannoversche Monatsschr. wider d. Nahrungsfälscher **1879**, 83.

Im Pfeffer (Piper nigrum L.) neben 12,74% Wasser[1] 12,37%
In unreifen Fruchtstauden von Piper officinarum D. C. neben 10,09% Wasser[2] 11,16%
In den Eicheln (Früchte von Quercus pedunculata Ehrl. und Quercus sessiliflora Salisb.)[3] 3%
Buchweizen (Fagopyrum esculentum Mnch.) neben 13,27% Wasser[4] 11,44%
Buchweizen (Fagopyrum esculentum Mnch.) geschält[4] 1,65%
Tatarischer Buchweizen (Fagopyrum tataricum Gaertn.) neben 10—14% Wasser[5] 19,73%
Beeren des Wacholders (Juniperus communis), Handelsbeere aus Mähren[6] . . 29,4 %
Beeren des Wacholders (Juniperus communis), Handelsbeere aus Italien[7] . . 16,4 %
Im Korn der gemeinen Mohrenhirse (Sorghum vulgare Pers.)[8] 3,56%
Im Korn der Zuckerhirse (Sorghum saccharatum Pers.)[8] 2,54%
Im Korn von Sorghum tataricum Dari (Ägypten)[8] 1,92%
Im Korn von Rispenhirse (Panicum miliaceum L.)[8] 8,07%
Im Korn der kleinen Kolbenhirse (Panicum germanicum Rth.)[9] 12,38%
Reis (Oryza sativa L.) geschält[8] 0,88%
Glyceria fluitans R. Br.[10] 0,21%
Gerste (Hordeum sativum Jess.)[11] 4,23%
Roggen (Secale cereale L.)[12] 2,24%
Weizen (Triticum sativum Lmk.)[11] 2,12%
Mehlschmergel (Chenopodium Guinea Willd.), Südamerika, neben 10% Wasser[13] 7,99%
Echter Sternanis (Illicium verum Hook.) neben 12,45% Wasser[14] . . . . . 26,6 %
Japanischer Sternanis (Illicium religiosum Sieb. et Zucc.) neben 12% Wasser[15] 28%
Bombay-Muskatnuß (Myristica malabarica Lam.) neben 3,68% Wasser[16] . . . 8,17%
Muskatnuß (Myristica fragrans Houtt.) neben 10,62% Wasser[17] . . . . . 5,6 %
Advogado (Persea gratissima Gaertn., Lamus Persea L.) neben 82% Wasser[18]. 4,6%
Beeren des Lorbeerbaumes (Laurus nobilis L.) neben 42,2% Wasser[19] 20%
Johannisbeere (Ribes rubrum L.) neben 83—86% Wasser[20] 3,88%
Stachelbeeren (Ribes Grossularia L.) neben 85,93% Wasser[20] . . . . . 2,2 %
Äpfel (Pinus malus L.) neben 84% Wasser im Mittel[21] . . . . . 0,9 %

[1] Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — Heberbraud, Journ. de Pharm. et de Chim. **16**, 345 [1903]. — Härtel u. Will, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 567 [1907]. — Kraemer u. Gindall, Amer. Journ. of Pharm. **80**, 1 [1908]. — Graff, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **14**, 425 [1908].

[2] J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 935. — Wangerin, Pharmaz. Ztg. **48**, 453 [1903].

[3] J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 622.

[4] Balland, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 797 [1897]. — Zennek, Kastners Archiv **13**, 359.

[5] J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 573.

[6] Franz, Zeitschr. f. Nahrungsmittel u. Hyg. **6**, 73 [1892].

[7] Behrend, Chem.-Ztg. **14**, 267 [1890].

[8] J. König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 568, 570, 571, 1488.

[9] Bersch, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **46**, 103 [1896].

[10] Hartwich u. Hackanson, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **10**, 473 [1905].

[11] J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1904, II, S. 1210.

[12] J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1904, II, S. 472.

[13] Völcker, Chem. Gazz. and News **1851**, 131. — Rusby, Bull. of Pharm. **1891**, 109.

[14] Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 248 [1903].

[15] Arnst u. Hart, Zeitschr. f. angew. Chemie **3**, 136 [1893].

[16] J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1904, I, S. 965.

[17] J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1904, I, S. 966. — Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 294 [1903]. — W. Busse, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **11**, 390 [1895]; **12**, 628 [1896]. — Warburg, Die Muskatnuß. Leipzig 1897. — Muter u. Hackmann, Pharmaceutical Journ. **29**, 132 [1909].

[18] Pairault, Bull. de l'Assoc. de Chim. des Sucr. et Distill. **25**, 777 [1907]. — Garcia, Bull. de l'Assoc. de Chim. des Sucr. et Distill. **25**, 516 [1907].

[19] Bonastre, Journ. de Pharm. **10**, 36 [1824]; **11**, 3 [1825]; Journ. de chim. méd. **6**, 257 [1851].

[20] Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **4**, 131 [1901].

[21] Browne jun., Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**, 869 [1901].

Birnen (Pirus communis L.) neben 83,83% Wasser im Mittel[1] 0,23%
Mispel (Mespilus germanica L.) neben 74,66% Wasser im Mittel[2] 7,51%
Himbeeren (Rubus Idaeus L.) neben 85,12% Wasser[3] 2,92%

Rohfaserbestimmungen in Blättern:

In den Blättern des Schnittlauches (Allium Schoenoprasum) bei 83,17% Wassergehalt[4] 0,92%
In den Blättern des Porree (Allium porrum L.) bei 90—91,3% Wassergehalt[4] . 1—1,5%
In den Blättern der Zwiebel (Allium Cepa L.) bei 88% Wasser[4] 1,76%
Spinat (Spinacia oleracea L.) neben 89,24% Wasser[5] 0,94%
Weißkohl (Brassica oleracea capitata alba L.) neben 90% Wasser[6] 1,65%
Blumenkohl (Brassica oleracea var. Botrytis L.) neben 90,89% Wasser[7] . . . 0,91%
Wirsingkohl (Brassica oleracea sabauda L.) neben 87,1% Wasser[8] 1,23%
Winterkohl (Brassica oleracea percrispa L.) neben 80% Wasser[8] 1,88%
Butterkohl (Brassica oleracea luteola L.) neben 86,96% Wasser[8] 1,20%
Rosenkohl (Brassica oleracea bullata gemmifera D. C.) neben 85,63% Wasser[8] 1,57%
Ulex europaeus L. (Stechginster) neben 57% Wasser[9] . . . . 19,8 %

Rohfaserbestimmungen in Wurzeln, Knollen usw.:

In der Zwiebel des Knoblauches (Allium sativum L. var. vulgare) bei 64% Wasser[10] 0,77%
In der Perlzwiebel (Allium sativum var. Ophioscorodon Don.) bei 70,18% Wasser[10] 0,81%
In der Zwiebel von Allium Porrum L. bei 85—90% Wasser[10] . . . . 1,1—1,8%
In der Zwiebel von Allium Cepa L. bei 70—88% Wasser[10] . . . . 0,5—0,8%
In den Knollen der Yamswurzel (Dioscorea Batatas Donc.) neben 77—79% Wasser[11] 1—1,5%
Im Rhizom des Ingwers (Zingiber officinale Rosc.) neben 11,84% Wasser[12] . . 4,16%
Im Rhizom der Zitwerwurz (Curcuma Zedoaria Rosc.) bei 16,68% Wasser[13] . 4,82%
In dem Wurzelstock der Galangawurzel (Alpinia officinarum Hauce)[14] . . . . 16,9 %
Im Rhizom der Pfeilwurzel (Maranta arundinacea L.) neben 63% Wasser[15] . 2,82%
Im Wurzelstock von Rheum australe Don.[16] 59%
In den Zuckerrüben neben 74,8—88% Wasser[17] . . . . 0,65—2,07%
In den Runkelrüben neben 75,4—94,34% Wasser[17] . . . . 0,39—2,14%
In den Wurzeln der roten Rübe (Beta vulgaris var. rubra)[17] 1%
In Meerrettichwurzeln (Cochlearia Armoracia L.) neben 73—79% Wasser[18] . . 2,5—3%
Kohlrübe (Brassica Napus L. γ. esculenta D. C.) neben 88,88% Wasser[19] . . 1,44%
Weiße Rübe (Brassica Rapa var. γ. rapifera Metzg.) neben 90,67% Wasser[19] . 1,11%
Knollen von Kohlrabi (Brassica oleracea var. gongyloides L.) neben 85—92% Wasser[20] . . . . 1—1,4%
Rettichwurzel (Raphanus sativus L.) neben 87% Wasser[18] 1,55%

---

[1]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 823—889.
[2]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 832.
[3]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 836.
[4]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 780.
[5]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 790.
[6]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 771—774.
[7]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 788.
[8]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 778.
[9]) Troschke siehe Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 533; **2**, 202.
[10]) Dahlen, Landwirtschaftl. Jahrbücher **3**, 723 [1874]; **4**, 613 [1875].
[11]) Frémy, Compt rend. de l'Acad. des Sc. **40**, 128 [1855]. — Grouven, Zeitschr. f. d. Landwirtschaft **1857**, 223.
[12]) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 248 [1903]; Reich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 549 [1907].
[13]) Arnst u. Hart, Zeitschr. f. angew. Chemie **6**, 136 [1893].
[14]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 981.
[15]) J. Macdonald, Journ. of the Soc. of the chem. Ind. **6**, 334 [1887].
[16]) Geiger, Pharmaz. Centralbl. **1834**, 209. — Henry, Journ. de Pharm. **1836**, 396. — Bley u. Diesel, Archiv d. Pharmazie [2] **49**, 121 [1847].
[17]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 904.
[18]) W. Dahlen, Landwirtschaftl. Jahrbücher **3**, 321, 723 [1874]; **4**, 613 [1875].
[19]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 766—770.
[20]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 768.

Wurzel der Radieschen (Raphanus sativus var. α. radicula) neben 93,34% Wasser[1])	0,75%
Topinamburknollen (frisch)[2])	1,69%
Helianthusknollen (frisch)[2])	2,83%

Weitere Rohfaserbestimmungen:

In der Wasserpest (Elodea canadensis Casp. Rich.)[3])	19—20%
Agrostis vulgaris[4]) in voller Blüte	25,32%
Alopecurus pratensis „ „ „	31,62%
Avena elatior „ „ „	30,33%
Bromus erectus „ „ „	25,32%
Dactylus glomeratus „ „ „	29,55%
Festuca elatior „ „ „	31,56%
Holcus lanatus „ „ „	27,19%
Lolium italicum[4]) „ „ „	23,44%
Bromus carinatus Hook et Arn., Nordamerika[5])	26,9 %
Bromus unioloides H. B. et K., Amerika[5])	24,31%
Im Mark von Juncus effusus L. var. decipiens Buch. mit 7,15% Wasser[6])	33,16%
Roggenstroh[7])	44,01%
Weizenstroh	42,48%
Gerstenstroh	40,24%
Haferstroh	41,72%
In den Blättern von Zygadenus intermedius[8])	16,17%
In den Blüten von Zygadenus intermedius	10,58%
In der Zwiebel von Zygadenus intermedius	5,08%
In der Wurzel von Zygadenus intermedius	21,53%
Holz des Birnbaumes[9])	51,20%
Rinde des Birnbaumes	25,92%
In den Narben von Crocus sativus L. (Safran) neben 15,62% Wasser[10])	4,48%
In Weizenmehl[12])	0,52%
Im Bananenmehl der Fruchtschale der Banane (Musa sapientium L.)[11])	0,4—1%
Im Buchweizenmehl neben 13,84% Wasser[13])	0,7 %
Im Cocoskuchen (10—20% Wasser)[14])	28%
In dem eßbaren Pilz Pleurotus cretaceus[15])	3,05%

Hier sollen einige Bestimmungen an Reincellulose folgen.

Im Mark von Medenia nobilis (Madagaskar)[16])	10,5 %
In den Bastfasern von Musa Holstii und Musa ulugurensis[17])	70—78%
In den Schößlingen von Sasa paniculata (eine Bambusart)[18])	1,19%
Agrostis vulgaris in voller Blüte[4])	16,80%
Alopecurus pratensis „ „ „	28,80%
Avena elatior „ „ „	25,38%
Bromus erectus „ „ „	21,62%

[1]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 779.
[2]) A. Mazzaroni, Stazioni sperim. agrarie ital. **43**, 660—666 [1910].
[3]) Siermann, Landwirtschaftl. Centralbl. **1896**, I, 202.
[4]) B. Isbecque, Annales de Gembloux **1911**; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1351.
[5]) Collier, Annales Rep. of Commission of Agriculture for 1878. Washington 1879, 185.
[6]) Oshima, Journ. of Sapporo Agric. College **2**, 87 [1906].
[7]) W. Kolotti, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **15**, 1289—1298 [1912].
[8]) Fred. W. Heyl u. L. Chas. Raiford, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 206—211 [1911].
[9]) Angelo Manaresi u. Mario Tonegutti, Stazioni sperim. agrarie ital. **43**, 714—717 [1910].
[10]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 970.
[11]) Schellmann, Der Pflanzer **2**, 353 [1907].
[12]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1904, II, S. 1210.
[13]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 573.
[14]) Gebek, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 427 [1894].
[15]) David Hooper, Chem. News **104**, 145 [1911].
[16]) Gallerand, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **138**, 1120 [1904].
[17]) A. Zimmermann, Der Pflanzer **1906**, II, 77.
[18]) K. Miyake u. T. Tadokoro, Journ. Agric. Tokyo **4**, 251—259 [1912].

Dactylus glomeratus in voller Blüte	24,94%
Festuca elatior „ „ „	24,15%
Holcus lanatus „ „ „	18,85%
Lolium italicum[1]) „ „ „	16,34%
Im Zuckerrohr (Saccharum officinarum L.)[2])	55%
Andropogon scoparius Mich. (Nordamerika)[3])	25%
Andropogon virginicum L. (Nordamerika)[3])	33,7 %
Sorghum avenaceum H. B. et K.[3])	36,7 %
Setaria setosa Beauw.[3])	32,76%
Früchte des Johannisbrotbaumes (Ceratonia siliqua L.)[4])	9%
Samen des Johannisbrotbaumes (Ceratonia siliqua L.)[5])	6,5 %
In Zostera mediterranea D. C. (Cymodocea aequorea Kon.)[6])	9%

Bildung (Bd. II, S. 204): Der Cellulosegehalt steigt bei der Dunkelkeimung der Samen zunächst etwas, geht aber allmählich erheblich zurück. Bei der Lichtkeimung wächst der Cellulosegehalt fortwährend mit der Zeitdauer[7]).

Darstellung (Bd. II, S. 204): Nach Schwalbe[8]) wird der Lösung des neutralen Sulfits so viel Säure in wässeriger Lösung oder in Gasform oder in Form saurer Salze beigegeben, oder während des Kochens Wasser allmählich zugeführt, daß bei Beendigung des Aufschließvorganges nicht mehr Säure angewendet wird, als dem halben Äquivalent der angewendeten Sulfitmenge entspricht. Nach einem anderen Verfahren[9]) werden die Rohstoffe vor dem üblichen Kochen mit Alkalien der Einwirkung von Bakterien aus der Klasse der Anaerobien ausgesetzt, worauf die Masse nach Abzug der Gärflüssigkeit unter Luftabschluß mit überhitztem Dampf gekocht wird. Nach J. Schreyer werden Holz, Stroh, Schilf und ähnliche Stoffe nach dem Zerkleinern in dünnen Schichten ohne Umlauf der Kochlauge nur so lange gekocht, bis die Inkrusten nur gequollen oder teilweise gelöst sind, worauf das Kochgut mit Lauge gelagert wird, bis die Inkrusten vollständig gequollen sind, um sodann durch Abschwemmen von der Faser entfernt zu werden[10]).

Darstellung von reiner Baumwollcellulose: Sehr reines, ungebleichtes Mako-Kardenband wird ohne Druck mit Harzseifen-Alkalilösung abgekocht, heiß gewaschen und sehr vorsichtig gebleicht. Es läßt sich so ein Material mit der korrigierten Kupferzahl 0,04 erhalten[11]). Man kocht schalenfreie, rohe Baumwolle etwa in Form von Kardenband 4 Stunden mit 10 g Ätznatron und 5 g Harz in 1 l Wasser, spült kochendheiß mehrfach mit 1 g Ätznatron auf 1 l, chlort in einer Natriumhypochloritlösung von 0,2% Chlor $1^1/_2$ Stunden lang, spült, säuert, spült, behandelt mit Bisulfit und spült wieder. Zweckmäßiger ist es, das Säuern zu unterlassen; die Baumwolle behält zwar einen gelben Stich, die Kupferzahl nimmt aber nicht zu, wie es beim Säuern geschieht. Zieht man vor oder nach der Kochung mit einem Fettlösungsmittel aus, so erhält man eine Baumwollcellulose, die nur noch etwa 0,08% Stickstoff, 0,04% Asche und kein Fett mehr enthält. Ohne Fettextraktion werden nur etwa 75% des vorhandenen Fettes entfernt[12]).

Bestimmung (Bd. II, S. 204). Nachweis: Zum mikrochemischen Nachweis empfiehlt Amann[13]) eine Chlorzinkjodlösung folgender Zusammensetzung: Zinkchlorid 10,0 g, Kaliumjodid 2,5 g, Jod 0,25 g und Wasser 10,0 g.

---

[1]) B. Isbecque, Annales de Gembloux **1911**; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1351.
[2]) Browne, Journ. of Amer. Chem. Soc. **26**, 1221 [1904].
[3]) Collier, Annales Rep. Commiss. Agriculture for 1878. Washington 1879. S. 185.
[4]) Grünzweig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 117 [1871]. — Solle, Malpighia **7** 209 [1893].
[5]) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **19**, 569 [1904].
[6]) Sestini, Bomboletti u. Del Torre, Stazioni sperim. agrarie ital. **6**, 97 [1877].
[7]) L. Bernardini u. F. Galluccio, Stazioni sperim. agrarie ital. **45**, 874—884 [1912].
[8]) Carl G. Schwalbe, Darmstadt, D. R. P. Kl. 55b, Nr. 231 078 vom 15. Aug. 1909 (11. Febr. 1911).
[9]) Auguste Deiss u. Claude Jacques Fournier, Marseille, D. R. P. Kl. 55b, Nr. 235 852 vom 8. Sept. 1909 (20. Juni 1911).
[10]) Fr. Julius Schreyer, Bremen, D. R. P. Kl. 55b, Nr. 244 669 vom 7. März 1911 (14. März 1912).
[11]) Carl G. Schwalbe u. Michael Robinow, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 256—258 [1911].
[12]) Tamin, Rev. gén. des matières colorantes **12**, 313 [1908]. — Carl Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. S. 602.
[13]) J. Amann, Schweiz Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 697—700 [1911]

Nachweis der reduzierenden Eigenschaften verschiedener Cellulosearten. Man digeriert die zu prüfende Cellulose einige Sekunden mit einer heißen alkalischen verdünnten Flavanthren-Hydrosulfitküpe, wäscht aus, entwickelt den gelben Farbstoff durch Übergießen mit Hypochloritlösung oder minutenlanges Liegen an der Luft, und erhitzt die ausgewaschene Cellulose mit ca. 2 n-Natronlauge zum Sieden. Je nach der Reduktionsfähigkeit der Faser geht dann ihre gelbe Farbe mehr oder weniger rasch wieder in das Dunkelblau der Küpe über. Oxycellulose wird fast augenblicklich dunkelblau, gewöhnlicher, nicht sorgfältig gebleichter Baumwollsatin oder Filtrierpapier in weniger als 1 Minute, Verbandswatte oder sorgfältig gebleichter Satin bedarf der mehrfachen Zeit[1]).

Quantitative Bestimmung[2]): Ein Vergleich der Methoden von König[3]), Parry[4]), von Filsinger und von Zeisel und Stritar[5]) hat Gury[6]) angestellt. Verschiedene experimentelle Vorschläge bei der Ausführung der Rohfaserbestimmung haben Pickel[7]) und Nider[8]) vorgeschlagen. Forbes und Meusching[9]) filtrieren nach der Behandlung mit Schwefelsäure bzw. Natronlauge die Cellulose durch einen Goochtiegel, der über der Asbestschicht mit einer etwa 2 cm hohen Schicht von gewaschenem Seesand beschickt ist. Dabei werden feinste Teile der Faser zurückgehalten, die sonst durch gewöhnlichen Asbest oder Gaze hindurchgehen. Die Methode liefert demnach höhere und richtigere Werte. Einen Apparat zur Ausführung der Cellulosebestimmung in Futtermitteln, Faserstoffen usw. nach Henneberg und Stohmann haben Grégoire und Carpiaux[10]) vorgeschlagen.

Dmochowski und Tollens[11]) behandeln die nach dem Hennebergerschen Weender-Verfahren erhaltene Rohfaser mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,15) 1 Stunde bei 80°. Bei staubartig feinen Stoffen ist es zweckmäßig, eine starke Asbestlage auf die Nutsche bzw. Filterplatte aufzulegen, wodurch die Filtration der trüben Flüssigkeiten sofort unter starkem Saugen mit Erfolg vorgenommen werden kann[12]).

Bei Anwendung eines konstanten Volumens Kalilauge, bei einer Temperatur von 130 bis 140° nach bestimmten Zeiten, deren Länge von der Konzentration der Kalilauge abhängt, läßt sich in Baumwolle ein konstanter Gehalt von vermutlich reiner Cellulose feststellen. Diese Änderung der Langeschen Schmelzmethode gibt ein Kriterium für den Cellulosegehalt der Baumwolle[13]).

Bestimmung der Kupferzahl[14]): Zur Untersuchung von Baumwolle und Zellstoffen aller Art hat Schwalbe vorgeschlagen, die Kupferzahl zu bestimmen. In kochender Fehling-Lösung wird etwa vorhandene Hydro- oder Oxycellulose Kupfer reduzieren. Die von 100 g Cellulose reduzierte Menge Kupfer wurde „Kupferzahl" genannt. Die Cellulosen haben aber auch noch die Fähigkeit, Fehling-Lösung zu absorbieren, weil sie mehr oder weniger hydratisiert sind. Diese Mengen Kupfer lassen sich nicht durch heißes Wasser auswaschen. Bei der Kupferzahlbestimmung wird ein Teil des schließlich gebundenen Kupfers auf Rechnung dieser Hydratkupferverbindung zu setzen sein. Um die wahre, die korrigierte Kupferzahl zu finden, muß man Hydratkupfer von der Kupferzahl abziehen. Die Kupferzahl wird

---

[1]) R. Scholl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 1312—1314 [1912].

[2]) F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten u. Gespinstfasern. Berlin 1911. — C. F. Cross u. E. J. Bevan, Zeitschr. f. Farbenind. **11**, 197—198 [1912]. — J. König u. F. Hühn, Zeitschr. f. Farbenind. **11**, 209—211 [1912].

[3]) J. König, Untersuchung der landwirtschaftlichen und gewerblich wichtigen Stoffe. 3. Ausg. S. 249.

[4]) Parry, Annales des Falsifications **4**, 610.

[5]) Zeisel u. Stritar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1252 [1902].

[6]) Ed. Gury, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **3**, 99—105 [1912].

[7]) J M. Pickel, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 280—281 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1504.

[8]) G. M. Mac Nider, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 281—282 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1504.

[9]) F B. Forbes u. J. E. Meusching, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **5**, 258 [1913].

[10]) Ach. Grégoire u. E. Carpiaux, Bull. de la Soc. chim. Belgique **24**, 217—221 [1910]; Annales de chim. analyt. appl. **15**, 254—257 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 683.

[11]) Roman Dmochowski u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 1—20 [1910]; Journ. f. Landwirtsch. **58**, 21—26.

[12]) W. Greifenhagen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 101—102 [1910].

[13]) Edward G. Parker, Journ. of Physical Chemistry **17**, 219—229 [1913].

[14]) C. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 924 [1910]. — Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Darmstadt 1910.

in Siedehitze bestimmt, die Hydratkupferzahl muß durch Einlegen in kalte verdünnte Fehling-Lösung bestimmt werden, da heiß ja schon Reduktion eintritt. Man weiß also nicht, ob heiß die Adsorption von Kupfer geradeso groß wie in der Kälte ist. Wahrscheinlich ist sie kleiner. Da man das nicht feststellen kann, muß man sich mit dem kalt gefundenen Werte begnügen; zudem handelt es sich überhaupt nur um konventionelle Vergleichswerte[1]).

Etwa 3 g der zu untersuchenden Cellulose werden möglichst zerkleinert, lufttrocken genau abgewogen und in einen sehr weithalsigen 1,5-l-Kolben eingebracht, dann mit 300 ccm siedendem, destilliertem Wasser übergossen. Man schiebt jetzt den Kolben von unten über den Glaskühler mit Innenrohr und Rührachse. Bei der Apparatur müssen Gummiteile gänzlich vermieden werden. Es ist das wohl möglich, wenn man die Kühlung der Wasserdämpfe durch einen in den weiten Kolbenhals gehängten gläsernen Wasserkühler bewirkt. In der Achse des Kühlers befindet sich eine weite Glasröhre, durch welche sowohl die Rührachse hindurchgeht, als auch notwendige Zusätze, wie Fehlingsche Lösung und anderes mehr durch einen Seitenarm eingegossen werden können[2]). Hängt man den Kühler etwa mit Nickeldraht an einer Stativklammer auf, so können Rührer und Kühler dauernd unverrückbar montiert bleiben, während man nur den Kolben nach unten zu entfernen hat. Diese Anordnung hat den weiteren Vorteil, daß sehr gleichmäßige Rührung sogleich ohne jede Einstellung von Klammern usw. erzielt wird. Der Kolben wird auf einem großen Drahtnetz mit Pilzbrenner zu vollem Sieden unter mäßiger Rührung erhitzt. Unterdessen hat man 50 ccm alkalische Seignettesalzlösung zum Sieden erhitzt, in diese eine ebenfalls siedende (50 ccm) Kupferlösung eingegossen und das Gemisch durch Tropftrichter in den Seitenarm des erwähnten Innenrohres zum siedenden Kolbeninhalt gegeben. Von dem Moment an, in dem nach Zufluß der Fehlingschen Lösung wieder volles Sieden erreicht ist, wird eine Viertelstunde lang noch gekocht. Hierauf wird der Kolben vom Kühler und Rührwerk getrennt. Der Inhalt wird durch einen auf Saugflasche befindlichen Büchnertrichter mit doppelter Filterscheibe, Schleicher und Schüll (Nr. 595, 7 cm Durchmesser) abgesaugt; die Fasermasse auf dem Filter bzw. noch im Kolben, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat kupferfrei (Ferrocyankaliumprobe) ist. Die Fasermasse samt Filterscheiben wird nunmehr in einer Porzellanschale mit heißem Wasser überdeckt, 15 ccm verdünnte Salpetersäure (6,5%) hinzugegeben und auf dem Wasserbade digeriert, jedoch nur so lange, bis alles Kupfer bzw. Kupferoxydul oder Oxyd gelöst ist, was durch häufiges Umrühren bei teilweisem Herausragen der Fasermassen aus der Flüssigkeit beschleunigt werden kann. Nun wird heiß durch eine Filterscheibe im Büchnertrichter abgesaugt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Dann wird Ammoniak auf das Filter getropft oder die Fasermasse in die Schale zurückgebracht, mit Ammoniak übergossen und nach einigen Minuten mit Salpetersäure angesäuert und wieder mit heißem Wasser nachgewaschen bis die Fasermasse, mit Ferrocyankalium und Natriumacetat betupft, farblos bleibt. Die sauren Filtrate werden eingedunstet, bis ihr Volumen die Unterbringung in der zur Elektrolyse bestimmten Platinschale gestattet. Man fügt noch 1—2 ccm Schwefelsäure 1 : 10 hinzu und elektrolysiert mit 2 Amperen 20—45 Minuten bei schneller Anodenrührung. Nachdem die Ferrocyankaliumprobe (Natriumacetat) Kupferfreiheit der Lösung anzeigt, wird unter andauerndem Stromdurchgang ausgewaschen, bis auf dem Amperemeter der Zeiger auf Null gesunken ist und der sehr empfehlenswerte Glühlampenwiderstand kein Licht mehr zeigt. Die Schale wird mit destilliertem Wasser gespült, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und stets bei gleicher Temperatur getrocknet. Arbeitsdauer $2^1/_2$ Stunden; Zeitdauer je nach dem Volumen der zu verdampfenden Flüssigkeit, etwa 5 Stunden.

Handelt es sich um die Kupferzahlbestimmung bei Zellstoffen, ferner bei schleimigen und kolloiden Cellulosen, etwa um Pergament, Amyloid, Guignetcellulose, um verseifte Acetatester u. dgl., so bereitet das Abfiltrieren der überschüssigen Fehlingschen Lösung große Schwierigkeit; auch gehen Kupferpartikel durchs Filter. Diese Mißstände kann man aber leicht beseitigen durch Zugabe von gereinigtem Kieselgur und kräftigem Durchschütteln. Alle schleimigen Niederschläge und Kupferpartikel filtrieren nunmehr glatt in sehr kurzer Zeit. Beim Filtrieren muß man vor allen Dingen darauf achten, daß die schleimige Cellulose noch durchtränkt mit fast siedender alkalischer Kupferlösung, nicht mit der Luft in Berührung kommt. Oxydation und punktförmige Abscheidung neuer Kupfermengen ist die Folge. Man

---

[1]) C. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 924 [1910]. — Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Darmstadt 1910.

[2]) Eine solche Apparatur wird von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachf. in Darmstadt angefertigt.

muß also den Saugtrichter gefüllt halten und darf nicht trocken saugen, solange noch unverdünnte Kupferlösung abzusaugen ist.

Das Gemisch von Kieselgur, Cellulose und Kupfer wird nach dem Auswaschen genau nach Vorschrift mit Säure ausgezogen. Elektrolysiert man die eingesaugte saure Flüssigkeit ohne weiteres, so kann es vorkommen, daß gelöste organische Substanz sich mit dem Kupferniederschlag in der Schale beimischt, so daß zu hohe Kupferwerte erhalten werden könnten. Völlig umgehen läßt sich der Übelstand, wenn man die saure Lösung zur Trockne bringt und auf einem Sandbade in der Schale, überdeckt mit gut anschließendem Trichter, bis zum Schwarzwerden des Kupfersalzes erhitzt. Nimmt man nunmehr mit Säure auf, d. h. spült den Trichter mit 3—4 ccm konz. Salpetersäure aus und spült mit warmem Wasser nach, so geht alles Kupfer in Lösung und bleiben nur einige wenige rostbraune Cellulosepartikel (frei von Eisen) zurück, deren Abfiltrieren überflüssig ist, da sie keinerlei Neigung zum Absetzen in der Platinschale zeigen.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt die Bestimmung der Kupferzahl selbst bei völlig kolloiden Cellulosen.

Bei der Bereitung der Seignettesalz- und Kupferlösung (Kupfervitriollösung: 138,56 g in 2 l, Seignettesalzlösung: 692 g und 200 g Ätznatron in 2 l) vermeidet man am besten jedes Filtrieren. Läßt sich die Lösung durch Stehenlassen klären, so gießt man das Klare vorsichtig vom Bodensatz ab. Sind die Reagenzien so unrein, daß eine Filtration erforderlich wird, so soll durch Glaswolle, nicht aber durch Filtrierpapier filtriert werden. Es hat sich herausgestellt, daß schon durch Filtration einer Seignettesalzlösung (ohne Alkali) durch Filtrierpapier unter Umständen die spätere fertige Fehlingsche Lösung beim Erhitzen eine schwarzbraune Trübung abscheidet. Absaugen durch einen Goochtiegel ist auch nicht statthaft, da die Lösung mit dem zur Dichtung erforderlichen Gummiring in Berührung kommt, und die in Lösung gehenden Bestandteile des Gummis Schwarzbraunfärbung der heißen Lösung hervorrufen.

Bei Bestimmungen von Kupferzahlen der Hydratcellulosen, die Kupfer aus Fehlingscher Lösung aufsaugen und als Kupferalkalicellulose festhalten, muß diese Kupfermenge gesondert bestimmt werden. Dies kann durch Einlegen einer neuen Probe der Substanz in Fehlingsche Lösung geschehen, in der man die Hydratcellulose etwa $^3/_4$ Stunden beläßt. Bei zu langem Verweilen, etwa 4—5 Stunden, wird schon in der Kälte Kupfer abgeschieden. Nach vollständigem Auswaschen wird das Kupfer herausgelöst und bestimmt. So erhält man die Menge des Hydratkupfers.

Eine gewisse Menge Hydratkupfer wird man übrigens in jeder Cellulose finden, aus dem einfachen Grunde, weil beim Einlegen in die wenn auch nur schwache alkalische Fehlingsche Lösung eine gewisse Mercerisation (Hydratation) stattfindet, und die erst gebildete mercerisierte Cellulose nunmehr Kupfer festhält. Zieht man den Hydratkupfer aus der Kupferzahl ab, so erhält man die „wahre oder korrigierte Kupferzahl". Statt Hydratkupfer schlägt H. Ost[1]) die Bezeichnung „Alkalioxydkupfer" vor.

Bestimmung des Reduktionsvermögens mittels Permanganats[2]): Das Verfahren gibt höhere Resultate als die Bestimmung der Kupferzahl. Man trocknet etwa 5 g des Produktes bei 125° bis zur Konstanz, oxydiert mit 10 ccm Permanganatlösung (die im Kubikzentimeter 0,00416 g Kaliumpermanganat enthält) in 250 ccm schwefelsaurer Lösung während einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Rühren und titriert in 100 ccm der Flüssigkeit das unverbrauchte Kaliumpermanganat zurück.

Bestimmung der Hydrolysierzahl bzw. des Hydratationsgrades[3]): Eine hydratisierte Cellulose läßt sich mit Säuren um so schneller hydrolysieren, je größer ihre Hydratation ist. Demnach können zur annähernden Bestimmung des Hydratationsgrades die mit Säuren abspaltbaren reduzierenden Substanzmengen dienen. Zu dem Zweck werden etwa 3 g Substanz in dem bei der Bestimmung der Kupferzahl beschriebenen Apparate mit 250 ccm 5 proz. Schwefelsäure unter Umrühren $^1/_4$ Stunde gekocht und nach der Neutralisierung der Säure mit der entsprechenden Menge Natronlauge mit heißem Wasser auf 300 ccm verdünnt, und weiter wie bei der Kupferzahlbestimmung angegeben fortgefahren. Rechnet man die erhaltenen Kupferwerte auf 100 g um, so erhält man die Hydrolysierzahl. Zieht man aus dieser die Kupferzahl ab, so erhält man eine Differenz, die den Hydratationsgrad der Cellulose ausdrückt.

---

[1]) H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 1892—1896 [1911].

[2]) L. Hollmann, Färber-Ztg. **22**, 42—44 [1911].

[3]) Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 1321—1323 [1908]; Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 197—201 [1909].

Hier sollen einige Daten für Hydrolysierzahl, Kupferzahl und Hydratationsgrad verschiedener Cellulosen folgen:

	Hydrolysierzahl	Kupferzahl	Hydratationsgrad
Verbandwatte	3,3	1,1	2,2
Verbandwatte mit 8 proz. Natronlauge mercerisiert	3,2	0,9	2,3
Verbandwatte mit 16 proz. Natronlauge mercerisiert	5,0	1,3	3,7
Verbandwatte mit 24 proz. Natronlauge mercerisiert	6,1	1,2	4,9
Verbandwatte mit 40 proz. Natronlauge mercerisiert	6,6	1,9	4,7
Glanzstoff-Seide	12,8	1,5	11,3
Viscose A	14,0	1,9	11,5
Viscose B	14,5	3,0	13,7
Viscose C	16,6	2,9	11,3
Chardonnet-Seide	17,7	4,1	13,6
Hydrocellulose nach Girard	6,6	5,7	0,9
Mitscherlichscher Zellstoff, ungebleicht	4,4	2,4	0,9
Ritter-Kellnerscher Zellstoff, ungebleicht	3,5	2,8	2,7

Bestimmung der Viscosität von Celluloselösungen nach Ost[1]. Als Unterscheidungsmittel für verschiedene Cellulosen läßt sich das Vergleichen der Viscosität der Lösungen in Kupferoxydammoniak heranziehen. Zu diesem Zwecke ist die Verwendung von einer leicht herstellbaren „Normalkupferoxydammoniaklösung“ (siehe bei Lösungsmittel der Cellulose), sowie eines zuverlässigen und leicht zu handhabenden Viscosimeters für kleinere Flüssigkeitsmengen unerläßlich.

Am besten bewährt sich ein Capillarviscosimeter nach Ostwald, das ganz aus Glas konstruiert ist und gute Vergleichswerte liefert. Die Instrumente werden für Wasser und eine 50 proz. Rohrzuckerlösung (1 Teil Zucker, 1 Teil Wasser) bei 20° geeicht.

Das Capillarviscosimeter ist für den vorliegenden Zweck hinreichend genau, ist bequem zu handhaben und leicht zu reinigen; man spült mit Kupferoxydammoniak, Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther und trocknet mit der Strahlpumpe. Die zu vergleichenden Celluloseproben werden unter gleichen Bedingungen an der Luft ausgebreitet und lufttrocken in Stöpselflaschen aufbewahrt. Man bestimmt in einer besonderen Probe den Wassergehalt. Je 1 g der wasserfrei berechneten Substanz wird in kleinen Stöpselflaschen in 50 ccm Normalkupferoxydammoniaklösung unter wiederholtem Durchschütteln bei Zimmertemperatur aufgelöst und nach 24 Stunden bzw. 48 Stunden mit 50 ccm Wasser verdünnt und die Viscosität gemessen. Um die Werte zu vergleichen ist es empfehlenswert, nach 7 tägiger Auflösung die Viscositätsbestimmung wieder auszuführen. Eine erhebliche Unsicherheit der Viscositätsbestimmungen, namentlich bei dickflüssigen Lösungen, entsteht aus ihrer leichten Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff. Wiederholt man die Bestimmungen mit derselben Lösung unmittelbar nacheinander, so erhält man z. B. die Werte:

30,2; 24,1; 21,1; 19,1 und 16,9.

Am folgenden Tage findet man bei derselben Lösung folgende Zahlen:

8,7; 8,5 und 8,4

und 6 Stunden später

7,2 und 7,1.

Sobald die Viscosität auf etwa 8° gesunken ist, hört die rasche Abnahme auf, und bei allen dünnflüssigen Lösungen stimmen die aufeinanderfolgenden Messungen überein. Ein weiteres Sinken der Viscosität tritt bei längerem Stehen der Lösungen, auch der dünneren, in verschlossenen Flaschen ein, ebenfalls infolge von Oxydation durch gelösten Sauerstoff. Läßt man die 2 proz. Lösungen vor dem Zusatz von Wasser ruhig stehen, so bleibt die Viscosität auch sehr dicker Lösungen ziemlich erhalten. Trotz dieser Unsicherheiten geben aber die Viscositäten sicheren Aufschluß über den Grad der Vorbehandlung der Cellulosen, wenn sie in der angegebenen Weise gemessen werden.

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 207): Von der nichtembryonalen Rohfaser scheinen Weizensämlinge in den ersten 15 Tagen nichts aufzunehmen[2]. Der Cellulosegehalt

[1] H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 1892—1896 [1911].

[2] J. A. Le Clerc u. J. F. Breazeale, U. S. Departm. of Agric. Bureau of Chemistry Bull. **138**, 15. Juli 1911; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2135.

steigt bei der Dunkelkeimung der Samen etwas, geht aber mit dem Fortschritt der Keimung allmählich erheblich zurück[1]). Bei der Lichtkeimung wächst er mit der Keimdauer

Kellermann und Beth[2]) geben Vorschriften zur Darstellung von Nährböden für die Erreger der Cellulosegärung und beschreiben das morphologische und kulturelle Verhalten einiger Arten der Cellulosevergärer: Bac. flavigena, Bac. amylolyticus, Bac. rosica. Zur Vereinfachung des Isolierungsverfahrens der Celluloseerreger setzen Löhnis und Lochhead[3]) $^1/_2$ oder $^1/_3$% der käuflichen chemislh reinen Cellulose dem Agar direkt zu. Der Agar wird nach dem Kellermannschen[4]) Rezept bereitet, nur wird als Stickstoffquelle Natriumnitrat statt Ammoniumsulfat genommen. Die Lösungen werden gewechselt, sobald sie deutlich getrübt sind.

Omeliansky[5]) teilt nicht die Ansicht von Kellermann und Beth[6]), wonach der Cellulosegärungsprozeß in 2 Phasen verläuft und das Resultat der aufeinanderfolgenden Wirkung zweier Gruppen von Mikroben ist. Die Beteiligung sporenfreier Bakterien an der anaeroben Cellulosegärung muß schon allein daraufhin ausgeschlossen werden, daß es gelingt, die anaerobe Cellulosegärung durch eine lange Reihe von Generationen hindurch zu erhalten, wobei zur Aussaat jedesmal pasteurisiertes Impfmaterial verwendet wird.

Die Mikroorganismen (Bakterien und aktinomycetenähnliche Organismen), welche die typische Cellulose auch bei hoher Temperatur (60—65°) zersetzen, sind in der Natur sehr verbreitet und kommen besonders dort vor, wo die Cellulosen der natürlichen Zersetzung ausgesetzt sind. An dem Vorgang beteiligen sich mehrere Arten von Mikroorganismen; z. B. Bakterien, die Asparagin, Pepton assimilieren, aber nicht Nitratstickstoff, und vergären Hexosen und Disaccharide. Manchmal wird reine Cellulose von diesen Zersetzern nicht angegriffen, vermutlich weil das Eisen in dem Reaktionsgemisch fehlt. Bei der Cellulosezersetzung, die am besten unter Luftzutritt vor sich geht, entstehen Kohlensäure, Ameisen-, Essig- und Buttersäure neben einer geringen Menge näher nicht bestimmter, sauerstoffhaltiger, flüchtiger Stoffe. Unter Anaerobiose entstehen Wasserstoff, Kohlenoxyd, nebenbei auch mitunter erhebliche Mengen Schwefelwasserstoff. Methan wurde nicht nachgewiesen, sonst konnten als Endprodukte vollständiger anaerobiotischer Zersetzung dieselben Produkte, wie bei der Aerobiose konstatiert werden[7]).

Der Vergärung der Cellulose geht regelmäßig eine Hydrolyse in Cellobiose und Glucose voraus. Die Hydrolyse wird bei den Cellulosebakterien, die die Methan-, die Wasserstoff-, die thermophile und die denitrifizierende Gärung der Cellulose bewirken, durch ein und dasselbe Ferment, die Cellulase, bewirkt[8]). Höhermolekulare Celluloseabbauprodukte nicht reduzierender Natur werden bei der Hydrolyse nicht gebildet, sondern es entsteht sogleich Cellobiose. Das verschiedene Verhalten der hydrolytischen und Gärungsfermente gegen Antiseptica läßt sich zur Beobachtung der Tätigkeit der ersteren verwenden, wenn man die zu untersuchende Gärung auf die größtmögliche Höhe der Wirksamkeit hebt und durch Zusatz eines geeigneten Antisepticums ruckweise zum Stillstand bringt. Man erhält alsdann bei der Cellulosegärung Spaltungsprodukte, die sich durch schwache Reduktion gegen Fehlingsche Lösung als Zucker erweisen. Hydrolyse und Gärung der Cellulose laufen zeitlich nebeneinander her. So entspricht der raschen Lösung der Cellulose durch thermophile Bakterien eine weit schnellere Anhäufung der Spaltprodukte unter dem Einfluß antiseptischer Stoffe, als sie bei Verwendung der bei niederer Temperatur bis zur Bruttemperatur wirksamen Bakterien auftritt. Schon nach 24 Stunden tritt stärkere Reduktion gegen Fehlingsche Lösung auf, und wenige Tage später ist die Cellobiose völlig in Glucose gespalten. Diese letztere Spaltung wird wahrscheinlich durch die Cellobiase bewirkt, ein Ferment, das im Emulsin und

---

[1]) L. Bernardini u. F. Galluccio, Stazioni sperim. agrarie ital. **45**, 874 [1912].

[2]) K. F. Kellermann u. J. G. Mc. Beth, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **34**, 485—494 [1912].

[3]) F. Löhnis u. Grant Lochhead, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **37**, 490 bis 492 [1913].

[4]) Kellermann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **34**, 485 [1912].

[5]) W. Omeliansky, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **36**, 472—473 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1298.

[6]) K. F. Kellermann u. J. G. Mc. Beth, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **34**, 485 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 856.

[7]) Alois Kroulik, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **36**, 339—346 [1912].

[8]) Hans Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 266—291 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 538.

in verschiedenen Schimmelpilzen aufgefunden wurde. Das Temperaturoptimum der Cellobiase liegt bei 46°, genau in der Mitte zwischen den Temperaturbedürfnissen der thermophilen einerseits und der übrigen Cellulosebakterien andererseits. Die Cellulase hingegen ist innerhalb eines weiten Temperaturgebietes (zwischen 20—70°) wirksam. Eine Fraktionierung der Fermente gelang auch durch bloße Temperatureinwirkung. Thermophile Cellulosekultur von 55° stellte bei Erniedrigung der Temperatur sofort die Gärung ein; bei 20° aufbewahrt, zeigte sie nach 24 Stunden Reduktionsvermögen. Die Spaltung ging jedoch größtenteils über die Cellobiose hinaus, als Hauptprodukt wurde Glucose durch das Osazon festgestellt. Auch die doppelte Fraktionierung der 3 Fermente gelang, indem bei 67° bei gleichzeitiger Unterdrückung des Gärfermentes durch das Antisepticum auch die Cellobiase außer Tätigkeit gesetzt wurde, so daß als einziges Hydrolyseprodukt Cellobiose erhalten wurde. Auf Grund der angegebenen Versuche, und da weiterhin restlose Lösung des Polysaccharids regelmäßig erreicht wurde, so erscheint es möglich, daß das Gesamtmolekül der Cellulose sich nur aus Cellobiosekomplexen zusammensetzt[1]).

Ein Verfahren zur Bestimmung der cellulosezersetzenden Fähigkeit des Erdbodens hat Christensen vorgeschlagen[2]). Wird von Rhizopus Delemar und Rhizopus nigricans nicht vergoren[3]). Trotman[4]) fand auf Baumwolle farbstofferzeugende Schimmelpilze.

Die Verdauungssäfte von Helix und Astacus können die natürlichen Cellulosen (Cellulose der Dattel, Dextran des Phytelephas) in Glucose überführen (wahrscheinlich waren die Substrate nur Hexosane und nicht echte Cellulosen)[5]). Die krystallisierte Cellulose wird in Hepatopankreassaft von Helix pomatia gelöst. Bei der Einwirkung dieses Saftes auf Dattelkern, Steinnuß und Kaffeebohnenschnitte, die zur Lösung der Hemicellulosen verschieden vorbehandelt wurden, stellen sich merkwürdige Unterschiede in der Art und Geschwindigkeit des Lösungsvorganges heraus, die teils durch die Veränderung der Struktur der Zellmembranen, teils durch andere Beeinflussung der Fermentreaktion erklärt werden können[6]).

Die Zerlegung der Cellulose im Kolat des Inhaltes des Pferdecoecums ist auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen[7]).

Hunde sind nicht imstande Cellulose zu verdauen[8]). Auch bei wochenlanger Verfütterung von Cellulose am Hund tritt keine Anpassung an diese Nahrung und keine Fähigkeit, sie zu verdauen, ein[9]). Ein phloridzinisierter Hund schied nach Verfütterung von Blumenkohl nicht mehr Glucose im Harn aus als im Hungerzustand. Ebensowenig wurde die im Harn einer phloridzinisierten Ziege auftretende Glucosemenge gesteigert, wenn die Ziege mit Cellulose gefüttert wurde[10]).

Nach Amann[11]) kann man in Fäkalien die verdauliche und nichtverdauliche Cellulose dadurch unterscheiden, daß erstere mit dem Chlorzinkjodreagens (siehe Nachweis) violett gefärbt wird, während die nichtverdauliche Cellulose gelb gefärbt wird[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die beiden Krystallisationsformen der Cellulose: die in den Pflanzenschnitten nach Gilson und in vitro nach Gilson und Bütschli dargestellten Sphäorokrystalle sind als Aggregate radialer Fasern aufzufassen. Diese ist nicht oder nur äußerst schwach anisotrop, in den Pflanzenmembranen hingegen hat sie stark doppelbrechende Eigenschaften; man muß deshalb annehmen, daß in den pflanzlichen Zellhäuten bei der Anordnung der Cellulosemoleküle zu Micellen und dieser zu Micellverbänden Kräfte mitwirken, die die vektorische Orientierung herbeiführen. Es

---

[1]) Hans Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 266—291 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 538.

[2]) Harald R. Christensen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **27**, 449—451 [1910]: Chem. Centralbl. **1910**, II, 683.

[3]) J. Hanzoma, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[4]) S. R. Trotman, Journ. of Soc. of the Chem. Ind. **28**, 1237—1238 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1396.

[5]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **40**, 357 [1912].

[6]) Jerzy Stanislaw Alexandrowicz, Archiv f. d. ges. Physiol. **150**, 57—86 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1214.

[7]) H. v. Hoesslin u. E. J. Lesser, Zeitschr. f. Biol. **54**, 47—53 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 237.

[8]) H. Lohrisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 143—151 [1910].

[9]) v. Hösslin u. E. J. Lesser, Zeitschr. f. Biol. **54**, 47—53 [1910]

[10]) Graham Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **27**, 467—468 [1911].

[11]) J. Amann, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 697—700 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 292.

gibt in den Pflanzenmembranen zu den Hemicellulosen zu rechnende Stoffe, die die optische Anisotropie der Zellhäute erhöhen[1]). Einige physikalische Konstanten strukturloser Cellulosefäden (Kunstseide) haben W. P. Dreaper und J. G. Davis[2]) bestimmt.

Bei der Adsorption der Salze durch Cellulose liegen die Verhältnisse ziemlich verwickelt. Einige Salze scheinen sich in Säure und Metallhydroxyd zu spalten, wobei beide molekulardispers in wechselndem Verhältnis von der Cellulose adsorbiert werden[3]).

Die Einwirkung des Lichtes, der Feuchtigkeit und der Luft auf Cellulose[4]) wurde eingehend, aber selten einwandfrei untersucht. Allmählich erfolgt dabei eine Oxydation, die bis zum völligen Aufzehren der organischen Substanz der Cellulose führen kann. Gewöhnlich werden nach Bildung von Oxycellulosen Gase und humusartige Stoffe gebildet. Metallsalze können die gemeinsame Einwirkung des Lichtes, Luft und Feuchtigkeit mächtig katalytisch beschleunigen[5]).

Radium schwächt schnell die Festigkeit der Baumwollfaser wahrscheinlich durch Vermittlung einer Oxydation, die dem Luftsauerstoff zugeschrieben werden muß[6]).

Die Doppelbrechung mancher Faserstoffe ist zur Erkennung der Faserarten benutzt worden[7]). Man hat sogar vorgeschlagen, die Doppelbrechung zur Beurteilung der Festigkeit der Faser zu benützen[8]), jedoch ohne beweisende Gründe[9]). Die ultramikroskopische Untersuchung der Cellulosefaser haben Gaidukow[10]), dann Schneider und Kunzl[11]) unternommen.

Bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf Cellulose im neutralen Kaliumchloridbad gehen bei bestimmter Stromstärke und Einwirkungsdauer etwa $^2/_3$ in Lösung, während das ungelöste Drittel noch faserige Struktur besitzt, doch wesentlich an Festigkeit verloren hat und in kalter 10proz. Natronlauge löslich ist. Man kann die Elektrolyse auch so leiten, daß der Rückstand der Cellulose mit Wasser eine milchige, kolloidale Lösung bildet, die sich durch ein nicht zu feinporiges Filter filtrieren läßt. Die Lösung verändert sich in der Wärme nicht und setzt nach monatelangem Stehen nichts ab; durch Säuren und Alkohol wird eine dicke Gallerte abgeschieden, die beim Erwärmen als flockiger, in 10proz. Natronlauge oder in konz. Ammoniak löslicher Niederschlag zu Boden fällt. Das entstandene Produkt ist vielleicht eine neue Oxycellulose[12]).

Verhalten beim Erhitzen. Bei der trockenen Destillation der Cellulose bildet sich Oxymethylfurfurol[13]).

Löslichkeit (Bd. II, S. 213): Die Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen nach den beschriebenen Methoden ist ziemlich einfach, aber bestimmte Gehalte sind schwierig zu erzielen. Leichter erhält man eine „Normalkupferoxydammoniaklösung" durch Auflösen des basischen Kupfersulfates, welches aus Kupfervitriol mit Ammoniak gefällt wird, in Ammoniak von 0,900 spez. Gewicht bis zur Sättigung[14]).

59 g Kupfersulfat, entsprechend 15 g Kupfer, werden in etwa 3 l heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, so daß kein Kupfer in Lösung bleibt; ein etwaiger kleiner Über-

---

1) Jerzy Stanislaw Alexandrowicz, Archiv f. d. ges. Physiol. **150**, 57—86 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1214.

2) W. P. Dreaper u. J. G. Davis, Journ. of Soc. of the Chem. Ind. **31**, 161—165 [1912].

3) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 12 [1910].

4) Witz, Bull. de la Soc. industr. de Rouen **11**, 188, 190, 193, 196 [1883]. — Girard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **24**, 382 [1881].

5) Witz, Bull. de la Soc. industr. de Rouen **11**, 196 [1883]. — Jeanmaire, Bull. de la Soc. industr. de Moulhouse **59**. Procès-Verbaux 107 [1889]. — Prudhomme, Bull. de la Soc. industr. de Moulhouse **61**, 509 [1891]. — Carl G. Schwalbe, Die Zellulose. Berlin **1910**. S. 6—7.

6) Journ. Soc. Dyers & Colourists **23**, 93 [1907].

7) Selleger, Der Papierfabrikant **6**, 1349—1352, 2083—2086 [1907]. — Herzog, Zeitschr. f. Farbenind. **7**, 218 [1908].

8) A. Pauly, Centralbl. f. österr.-ungar. Papierind. **1907**, 321; Chem.-Ztg. Repert. **31**, 245 [1907].

9) Carl G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. Berlin **1910**. S. 8.

10) Gaidukow, Zeitschr. f. Farbenind. **7**, 251 [1908]; Färber-Ztg. **18**, 392 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 308.

11) Schneider u. Kunzl, Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie **23**, 393—409 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 308.

12) R. Oertel, Chem.-Ztg. **35**, 713 [1911].

13) E. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2391—2398 [1911].

14) H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 1893 [1911].

schuß von Ammoniak wird mit Schwefelsäure zurückgenommen. Der hellgrüne kochbeständige Niederschlag wird dekantiert und durch ein Faltenfilter mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat schwefelsäurefrei ist, was rasch vonstatten geht, dann mit dem Filter auf Papier etwas abgetrocknet, als dicke Paste in eine Literflasche gebracht und mit eisgekühltem Ammoniakwasser von 0,900 spez. Gewicht unter öfterem Durchschütteln zum Liter gelöst. Ein wenig Kupfersalz bleibt ungelöst, auch scheiden sich nach einiger Zeit tiefblaue Nädelchen von Kupferoxydammoniak aus. Die nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur durch Asbest filtrierte Lösung enthält 13—14 g Kupfer und rund 200 g Ammoniak im Liter. Zwei Lösungen verschiedener Herstellung enthielten a) 13,1 g Kupfer und 203 g Ammoniak, b) 14,1 g Kupfer und 202 g Ammoniak. Man bestimmt das Ammoniak und Kupferoxyd zusammen durch Titrieren mit Normalschwefelsäure und Methylorange, und das Kupfer allein elektrolytisch. Diese normale Kupferoxydammoniaklösung löst auch von schwerlich löslicher Cellulose bis 2 g in 100 ccm auf.

Das hellgraue basische Kupfersulfat, welches bei 120° bis zum konstanten Gewichte getrocknet, 66—69% CuO und 17—20% SO_3 enthält, löst sich trocken in Ammoniak schwieriger auf als die frische Paste, weshalb letztere anzuwenden ist.

Kupferoxydäthylendiaminlösung besitzt in hohem Maße die Fähigkeit, Cellulose aufzulösen. Dabei ist es zweckmäßig, die Cellulose zuerst mit der Diaminlösung zu durchtränken und dann erst das nötige Kupferhydroxyd hinzuzufügen. Das Lösungsvermögen der Flüssigkeit übertrifft dasjenige des Schweizerschen Reagens. Schon eine 6proz., d. h. etwa 1,5 halbnormale mit Kupferhydrat gesättigte Äthylendiaminlösung löst beträchtliche Mengen Cellulose, während der Prozentgehalt an Ammoniak in der Schweizerschen Flüssigkeit ein viel höherer sein muß, sofern sie zur Auflösung der Cellulose dienen soll. Aus den Lösungen in Kupferoxydäthylendiamin wird die Cellulose durch Säuren, Alkalien, eventuell unter Zusatz von Zucker und ähnlichen Stoffen, in der Wärme oder Kälte wieder gefällt[1]). Die Auflösungen von Cellulose in Kupferhydroxydäthylendiamin besitzen eine verhältnismäßig nur sehr geringe Alkalikonzentration[2]). Man kann die aus Kupferoxydammoniak erhaltenen Cellulosen auf einen sehr niedrigen Gehalt an Oxycellulose bringen, wenn man den Kupferoxydammoniak mit Kupfertetraminsulfat sättigt und die Lösung erwärmt[3]).

Man kann zur Erzielung konz. Celluloselösungen von isoliertem basischem Kupfersulfat ausgehen, wenn man dasjenige basische Kupfersulfat verwendet, das durch Fällen heißer Vitriollösung mit Ammoniak oder Soda erhalten wird, und dieses basische Sulfat zusammen mit der Baumwolle in einer zur Lösung des Kupfers nicht hinreichenden Menge Ammoniak zur Reaktion bringt. Das auf diese Weise gewonnene basische Kupfersulfat bietet den Vorteil eines chemischen Individuums $7\ CuO \cdot 2\ SO_3 + 6\ H_2O$, das konstante Zusammensetzung aufweist. Es ist gegen Wärme bis zu 150° vollkommen beständig, während sich Kupferhydrat sehr leicht in schwarzes, in Ammoniak unlösliches Hydrat verwandelt. Außerdem zeigen die daraus hergestellten Celluloselösungen eine solche Beständigkeit gegen Temperaturerhöhungen, daß man sie ohne Schädigung auf 60° erwärmen kann[4]).

Löst sich in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxychlorid mit oder ohne Anwesenheit anderer Kupferverbindungen wie Kupferchlorür, Kupferoxychlorür, Kupferoxydul, Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat. Dabei wird Cellulose rascher gelöst als in der Schweizerschen Lösung[5]).

Bei der Auflösung von Cellulose in wässeriger Zinkchloridlösung erfolgt zunächst Quellung der Faser, dann Hydrolyse durch die vorhandene, aus Zinkchlorid durch hydrolytische Spaltung entstandene Salzsäure. Zinkchloridlösungen, die keine freie Säure enthalten, z. B. in Pyridin und Chinolin, vermögen auch beim Kochen keine normale Cellulose zu lösen, wohl aber durch verdünnte Säuren veränderte Cellulose. Ähnlich verhalten sich gegen normale Cellulose Lösungen von Zinkchlorid in Aceton, Essigäther und Milchsäure. Die aus Krystallen von Antimontrichlorid mit wenig Wasser entstehende klare Lösung löst Cellulose, besonders beim Erwärmen, ebenso die Lösung von Antimontrichlorid in konz. Salzsäure; unwirksam

---

[1]) Wilhelm Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 44, 3319—3324 [1911].

[2]) Wilhelm Traube, D. R. P. Kl. 29b, Nr. 245 575 vom 10. Jan. 1911 (13. April 1912).

[3]) Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H., Groß-Aulheim, D. R. P. Kl. 29b, Nr. 240 242 vom 30. Mai 1908 (28. Okt. 1911).

[4]) Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H., Groß-Auheim, D. R. P. Kl. 29b, Nr. 235 219 vom 21. Jan. 1909 (6. Juni 1911).

[5]) Rud. Pawlikowski, Görlitz, D. R. P. Kl. 29b, Nr. 222 624 vom 22. Mai 1908 (31. Mai 1910).

ist die Anilinlösung von Antimontrichlorid. Lösungsmittel für Cellulose sind ferner konzentrierte Lösungen von Quecksilberchlorid, Wismuttrichlorid, Stannochlorid in konz. Salzsäure in der Kälte, wässerige Stannochloridlösungen in der Wärme. Antimonpentachlorid, Stannichlorid und Titantetrachlorid gemischt mit etwas Salzsäure lösen ebenfalls Cellulose. Zirkontetrachlorid in konz. Salzsäure löst nur wenig besser beim Kochen der Lösung, wobei die Cellulose so stark abgebaut wird, daß mit Wasser kein Niederschlag mehr entsteht. Wenig wirksam sind die konzentrierten salzsauren Lösungen von Kobaltochlorid, Aurichlorid, Uranylchlorid, Cerichlorid, Cromichlorid, Cadmiumchlorid, Cuprochlorid, Thallichlorid und Vanadintrichlorid, unwirksam Manganochlorid, Cuprichlorid, Nickelochlorid, Silberchlorid, Bleichlorid, Thallochlorid, Thoriumtetrachlorid, Aluminiumchlorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid und die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden. Die Wirkung der Bromide auf Cellulose in sauren Lösungen wird meist durch die starke Einwirkung der Bromwasserstoffsäure verdeckt. Wässerige Zinkbromidlösung löst Cellulose, Zinkfluorid wirkt wegen seiner geringen Löslichkeit nicht ein. Wismuttribromid und Quecksilberdibromid lösen in Salzsäure Cellulose in Konzentrationen, bei denen eine äquivalente Menge Bromwasserstoffsäure die Faser zerstört, ohne sie zu lösen. Ähnlich verhalten sich Zinkjodid, Quecksilberdijodid in Salzsäure, außerdem Bleijodid und Wismuttrijodid. Die aus Ameisensäure gefällte Cellulose löst sich in einer Calciumchloridlösung vom Siedep. 130° bei dieser Temperatur, Girardsche Hydrocellulose zum Teil. Lösungen von Chlorcalcium, Bromcalcium, Bariumchlorid, Magnesiumbromid, Lithiumchlorid und Kaliumbromid in Ameisensäure oder Ameisensäure und Chlorwasserstoff lösen Cellulose; ähnlich aber weniger stark wirken Lithiumchlorid und Calciumchlorid in Trichloressigsäure. Die aus obigen Lösungen mit Wasser gefällte und neutral gewaschene Cellulose ist getrocknet äußerst hart, hornartig, nahezu farblos und ähnelt dem aus Kupferoxydammoniaklösung ausgefällten Produkten. Die Ausbeute beträgt bei Lösungen von Antimontrichlorid in konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur, wenn nach einer Stunde gefällt wird, 60% des ursprünglichen Produktes. Das Fällungsprodukt ist leicht löslich in konz. Salzsäure, zum Teil löslich in 10proz. Natronlauge, langsam löslich in Kupferoxydammoniak und reduziert stark Fehlingsche Lösung. Es zeigt die Kupferzahl 20,8. Der Grad der Hydrolyse hängt von den angewandten Salzen ab; bei langer Einwirkung wird durch Wasser nichts mehr gefällt, es entstehen größere Mengen Glucose, aber keine stark drehenden Dextrine. Läßt man 3 g Filtrierpapier in 100 ccm mit Salzsäuregas gesättigter Ameisensäure 24 Stunden stehen, so erhält man beim Fällen eine stark reduzierende Cellulose, wie aus obigen Salzlösungen. Eine Lösung von 10 g Calciumchlorid in 30 ccm Ameisensäure (spez. Gewicht 1,22) und 70 ccm Salzsäure löst 1,5 g Cellulose in 15 Minuten zu einem klaren Sirup, während eine Mischung der beiden Säuren allein auch nach 24 Stunden keine Lösung bewirkt. Das mit Wasser ausfallende Produkt löst sich frisch langsam in Schweizers Reagens und in konz. Salzsäure; getrocknet ist es unlöslich in kalter konz. Salzsäure, und löst sich in Kupferoxydammoniak erst nach mehrtägigem Stehen. In 10proz. Natronlauge gehen binnen 3 Tagen 45% in Lösung. Die je nach der Dauer der Einwirkung der Chlorcalcium-Salzsäure-Ameisensäure-Lösung verschieden große Reduktionsfähigkeit (Kupferzahl 10 bis über 40) zeigt die starke Hydrolyse der Produkte. Durch siedende normale Salzsäure werden 50% gelöst in einer Zeit, während der von normaler Cellulose etwa 8% unter Hydrolyse gelöst werden. Längere Einwirkung des Chlorcalciumgemisches führt zu großen Mengen Glucose. Das Fällungsprodukt ist wie Cellulose löslich in Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Phosphorsäure löst normale Cellulose auch bei starker Verdünnung mit Eisessig. Mit einer Lösung von Chlorsulfonsäure in Chloroform gibt Cellulose eine dunkle Flüssigkeit, die durch Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt wird. Arsensäure löst langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen; Selensäure löst etwas Cellulose, die durch Eingießen in Wasser wieder gefällt wird[1]).

Jede beliebige Celluloseart (Filtrierpapier, Watte) kann in einen gallertartig-plastischen Zustand, sowie in den Zustand einer dispersoiden Lösung durch einfache Bearbeitung mittels wässerigen Salzlösungen überführt werden, wenn gewisse Bedingungen betreffs Konzentration, Druck, Temperatur und Einwirkungsdauer, welche von der Natur des Salzes abhängig sind, eingehalten werden. Unter Erwärmen wird die Cellulose in einer Menge von etwa 3 g pro 100 ccm Wasser mit dem betreffenden Salz, z. B. Lithiumchlorid, Calciumbromid, Manganothiocyanat usw., behandelt. Bei genügender Temperatur beginnt die Überführung der Cellulose in einen gallertartig-plastischen Zustand. Aus diesen dispersoiden Lösungen kann man hydratisierte Cellulose in den verschiedensten gallertartigen Zustandsformen durch sehr ver-

---

[1]) Horace G. Derning, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 1515—1525 [1911].

schiedene Koagulationsmittel (Verdünnen mit Wasser, Alkohol, Salzlösungen) zurückgewinnen. Für gewisse Salze: Natriumjodid, Calciumbromid, Calciumjodid, Strontiumjodid, Bariumthiocyanat, Strontiumthiocyanat kann diese Überführung der Cellulose bei Atmosphärendruck ausgeführt werden, während für andere Salze: Kochsalz, Kaliumchlorid, Bariumchlorid und viele andere, ein erhöhter Druck nötig ist. Verwendet man Kochsalz als Peptisator, so beginnt der Peptisationsprozeß der Cellulose bei etwa 170° unter 8 Atmosphären Druck. Bei maximal gesättigten Lösungen bei höchster Siedetemperatur unter Atmosphärendruck erfolgt die Lösung der Cellulose sehr rasch, z. B. mit Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumjodid, Lithiumnitrat, Natriumjodid, Strontiumjodid, Calciumbromid, Calciumjodid, Calciumthiocyanat, Strontiumthiocyanat, Bariumthiocyanat, Manganthiocyanat. Die Lösungen der Cellulose in Salzlösungen erstarren beim Erkalten bereits bei etwa 1% Cellulosegehalt zu durchsichtigen oder halbdurchsichtigen Gallerten, die manchmal sehr elastisch sind. Langsamer lösen die Cellulose heiße konzentrierte Lösungen folgender Salze: Natriumthiocyanat, Kaliumthiocyanat, Ammoniumthiocyanat, Bariumjodid, Strontiumbromid, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Ammoniumnitrat, Aluminiumchlorid, Ferrichlorid, Kobaltochlorid, Kobaltobromid, Nickelochlorid, Manganochlorid, Manganobromid, Cuprichlorid, Aluminiumsulfat usw.[1]).

Verhalten gegen Wasser: Absolut trockene Cellulose ist sehr hygroskopisch, sie saugt im Exsiccator aus allen bekannten Trockenmitteln bis zu 3% ihres Gewichtes Feuchtigkeit an, nur nicht aus lufttrockener Cellulose, die wieder durch Chlorcalcium vor weiterer Feuchtigkeitszunahme geschützt werden kann[2]).

Beim Erhitzen von Cellulose mit Wasser tritt Bildung von Hydrocellulose, d. h. stark reduzierender Substanz nur dann ein, wenn man eine schon chemisch etwas veränderte Cellulose, nämlich Filtrierpapier oder eine zu stark gebleichte Cellulose anwendet. Geht man aber von völlig reiner Cellulose aus, die weder Druckkochung, noch starke Bleiche durchgemacht hat, so ist die Hydrolyse selbst bei 20 Atmosphären Druck nur gering. Über 150° wird die Zersetzung der Cellulose merklich[3]).

Verhalten gegen Alkalien (Bd. II, S. 215): Mercer beobachtete zuerst die Vermehrung der Dichte, die Festigkeit und die Farbstoffaufnahme der Baumwollfaser bei der Einwirkung von Natronlauge; die Erzielung eines künstlichen Glanzes unter Anwendung von Spannung wurde zuerst von der Krefelder Firma Thomas & Prevost beschrieben[4]).

Kalte Laugen greifen die Baumwollcellulose am stärksten in der Konzentration von 4% an, insofern als die korrigierte Kupferzahl bei dieser Konzentration ihren Höchstwert erreicht. Dagegen nimmt die Löslichkeit der Baumwolle stetig mit zunehmender Konzentration von 1—8%; bei 9- und 10proz. Laugen läßt sie sich nicht mehr bestimmen, da Gewichtsvermehrung eintritt. Bei höheren Temperaturen (100° und mehr) steigt die Löslichkeit, sinkt aber mit zunehmender Konzentration; sie wird beträchtlich bei Temperaturen über 150°. Die durch 1- und 2proz. Natronlauge entstehenden Hydrolysierungsprodukte scheinen sich über 100° wieder zu zersetzen, denn die Kupferzahlen nehmen ab; bei den Konzentrationen von 3% und mehr tritt diese Abnahme erst über 135° auf[3]).

Auch siedende Lauge bewirkt wenn auch nur geringe Mercerisation. Bei abwechselnder Behandlung gewöhnlicher oder mercerisierter Baumwolle mit heißer und kalter Natronlauge gewisser Konzentration ist das Reduktionsvermögen umgekehrt proportional der Kontraktion, wobei der Wert des Produktes aus Kontraktion × Reduktionsvermögen von der ersten Behandlung der Faser abhängig ist[5]).

Ein maximaler Schrumpfungseffekt von 31,3% wurde bei 10° und einer Laugenkonzentration von 25 und 35° Bé. erzielt. Bei derselben Laugenkonzentration ist in den meisten Fällen die Schrumpfung bei 0° stärker als bei 10 und 20°. Die Temperatur der Lauge steigt jedesmal etwa 5 Minuten nach Einbringen des Garns und fällt dann langsam wieder. Zur Feststellung des Einflusses von Zusätzen wurde Macogarn mit Natronlauge von 20° Bé. bei 20° $^1/_2$ Stunde behandelt. Die Einschrumpfung betrug: ohne Zusatz 15,8%; bei Zusatz von 5 ccm Äthylalkohol 13,6%; 5 ccm Methylalkohol 13,6%; 5 ccm Aceton 12,8%; 5 ccm Glycerin 12,0%; 5 ccm Tetrapol 15,8%; 10 g Dextrin 12,8%; 10 g Glucose 8,3%; mit Natriumcarbonat gesättigt (30,5° Bé.) 7,6%; mit Kochsalz gesättigt (29,5° Bé.) 8,3%; mit Natriumsulfat gesättigt

[1]) P. P. von Weimarn, Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide **11**, 41—43 [1912].
[2]) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1541—1546 [1910].
[3]) Carl G. Schwalbe u. Michael Robinow, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 256—258 [1911].
[4]) E. Ristenpart, Färber-Ztg. **23**, 48—52, 71—74, 93—97, 139—144 [1912].
[5]) L. Kollmann, Färber-Ztg. **22**, 42—44 [1911].

(30,75° Bé.) 9,1%; mit Kaliumchlorid gesättigt (28,75° Bé.) 10,6%. Auch Sättigen der Lauge mit Ammoniak erhöht die Einschrumpfung nicht[1]).

Bei der Behandlung von Cellulose mit starker Natronlauge (1stündiges Kochen mit 30proz. Natronlauge) entstehen Abbauprodukte, aus welchen sich Acidcellulose isolieren läßt. Der alkaliunlösliche Rückstand, die α-Cellulose, ist wie α-Oxy und α-Hydrocellulose als unveränderte Cellulose anzusehen, die noch durch geringe Mengen von Abbauprodukten verunreinigt ist[2]).

Verhalten gegen Säuren (Bd. II, S. 216): Nach Jentgen[3]) hydrolysieren wässerige 1proz. Säurelösungen die Cellulose kaum; alkoholische Lösungen hydrolysieren nur sehr langsam, und zwar ist die Hydrolysierungsgeschwindigkeit direkt abhängig von ihrer Dissoziationsfähigkeit; 1proz. Lösungen von Säuren in Lösungsmitteln, welche überhaupt nicht dissoziierend wirken, hydrolysieren schnell. Daraus geht hervor, daß die nichtionisierte molekulardisperse Säure die Hydrolyse bewirkt. Bei fast allen Reaktionen der Cellulose scheinen Absorptionsverbindungen sich primär zu bilden und als Katalysatoren zu wirken, indem sie die nachfolgenden chemischen Reaktionen einleiten bzw. beschleunigen. Kommt Cellulose mit fein verteilter molekularer Säure in Berührung, so entsteht eine Verbindung, und zwar ist die Menge des Säurebestandteils abhängig von der vorhandenen Menge dissoziierend wirkenden Wassers. Bei wenig Wasser, so daß die Säure genügend molekulardispers ist, wirkt sie katalytisch, indem sie die Vereinigung von Wasser und Cellulose zu Hydrocellulose bewirkt. Bei einem Überschuß von Säure, namentlich Schwefelsäure, geht die Cellulose in Lösung unter Bildung eines Hydrats, das aber mit der mercerisierten Cellulose nicht identisch zu sein scheint[3]).

Nach Schwalbe[4]) ist die Ansicht von Jentgen unhaltbar, unter anderem gegenüber der Girardschen Feststellung, daß $^1/_{1000}$% Säure zur Hydrolyse genügt. Da in 100 g Baumwolle 5—7% Wasser sind, kommen 0,001 g Säure auf 5 g Wasser; die Säure ist also 0,02 proz. Durch Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Eisessig erfolgt schon in wenigen Minuten Hydrolyse der Cellulose. Die Zeit bis zum Zerfall der Fasern von reiner Watte beträgt bei der Einwirkung von 2 Teilen Schwefelsäure bzw. Salzsäure in 100 Teilen Lösungsmittel auf 3—4 Teilen Cellulose in der Kälte bei Eisessig 20 Stunden (Schwefelsäure) bzw. 3 Tage (Salzsäure), Amylacetat 24 Stunden bzw. 5 Tage; Äther 3—4 Tage bzw. 5 Tage; Essigäther und Acetessigäther 5 Tage bzw. 6—7 Tage; Amyl- und Butylalkohol 7—8 Tage bzw. 9—10 Tage[5]).

Wird Filtrierpapier 62 Stunden hindurch der Einwirkung von konz. Salzsäure ausgesetzt und das Produkt mit Fehlingscher Lösung geprüft, so tritt keine Reduktion ein. Wird Baumwolle 87 Stunden lang der Einwirkung von konz. Salzsäure oder 24 Stunden lang der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure unterworfen, so erfolgt Reduktion der Fehlingschen Lösung[6]). Bei der Einwirkung der Schwefelsäure entstehen aus Cellulose Produkte, die auch nach längerer Einwirkung der Säure (6 Stunden) noch nichtgespaltene Cellobiosekomplexe enthalten[7]).

Gibt man eine Lösung des rohen Brommethylfurfurols in 50proz. Alkohol, das man durch 1stündiges Erhitzen von zerschnittenem Filtrierpapier mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Chloroform auf 60—65° erhält, zu einer 80° heißen Lösung von Silberacetat, so erhält man ω-Oxysymm.-methylfurfurol[8]):

$$\begin{array}{c} CH\text{———}CH \\ \| \qquad\quad \| \\ HO\cdot CH_2C\text{—}O\text{—}C\cdot CHO \end{array}$$

Über Cellulosehydrolysen zwecks Alkoholbildung hat Koerner[9]), über Alkoholgewinnung aus den Ablaugen der Zellstoffabrikation Schwalbe[10]) veröffentlicht.

---

1) P. Krais, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 2649—2651 [1912].
2) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 24—30 [1913].
3) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 11—12 [1910].
4) Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 12—13 [1910].
5) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1541—1546 [1910].
6) W. Oechsner de Coninck, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1910**, 587—589; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1459.
7) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 180—191 [1913].
8) E. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2391—2398 [1911].
9) Theo Koerner, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2353—2359 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 2049.
10) Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1537—1540 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1101.

Die Überführung des Celluloserestes in Glucose wird nach Cohoe[1]) durch Hydrolyse mit flüchtigen Mineralsäuren (z. B. Salzsäure) vorgenommen; zunächst wird aber die Lignocellulose für sich allein mit Wasserdampf unter Druck behandelt und der größte Teil der hierbei entstehenden Essigsäure ausgetrieben[1]).

Verdünnte Salpetersäure führt Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Hydrocellulose über. In Säuren mit dem spez. Gewicht 1,450—1,463 quellen die Fasern stark auf und zerfallen unter gleichzeitiger Bildung säurelöslicher, größtenteils durch Wasser fällbarer Produkte in kleine Partikeln, die auch nach mehr als 48stündigem Einwirken nicht über 6,5—8% Stickstoff enthalten[2]). Die Wirkung der stärkeren Salpetersäure siehe bei Nitrocellulose. Die Lösung der Cellulose in Salpetersäure trübt sich an der Luft nach einigen Tagen, bis schließlich ein fester pastenartiger Niederschlag entsteht. Im zugeschmolzenen Rohre tritt eine Verringerung der Viscosität ebenso schnell auf, erfolgt aber kein Ausflocken. Das an der Luft ausgeflockte Nitrat ist in einer Salpetersäure, deren Konzentration sonst zur Lösung der Cellulose geeignet ist, unlöslich, ebenso in anderen Lösungsmitteln für Cellulosenitrate; es hat Acidcellulosecharakter[3]). Die Celluloselösung in Salpetersäure ist mit Eisessig mischbar, dagegen fällt mit Essigsäureanhydrid[3]).

Acetolyse. Klein fraktionierte mit heißem Alkohol, dann mit heißem Wasser die Nebenprodukte der Cellobioseacetate eines Acetylierungsgemisches mit 8% Schwefelsäure. Die erhaltenen Dextrinacetate bilden mikroskopische Kügelchen aus Alkohol bzw. ein lockeres, feines Pulver (mit Äther gewaschen). Aus den wässerigen Lösungen scheiden sich milchig suspendierte Kügelchen aus. Die Lösungen schmecken, wie auch die alkoholischen Lösungen niederer Acetate, sehr bitter. Die Drehung der Dextrinacetate steigt mit der Löslichkeit in Alkohol, von $[\alpha]_D^{20} = +11,3°$ bis zu $[\alpha]_D^{20} = +41,7°$, ebenso steigt der Essigsäuregehalt. Es konnten etwa 70% der Cellulose in Form von Acetaten gefunden werden, etwa 15% Verluste entstanden bei den Fraktionierungen, der Rest bleibt in der wässerigen Fällungslauge. Die Schmelzpunkte sind bei sämtlichen Präparaten mit Ausnahme des Cellobioseacetates sehr unscharf. Der Wassergehalt der Acetate von Schmelzpunkten über 90° läßt sich durch 4—6stündiges Erhitzen auf 110—115° bestimmen, ohne daß Zersetzung eintritt, unter 90° schmelzende Acetate müssen 2—3 Tage unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Die freien Dextrine bilden ein sehr hygroskopisches, sprödes Harz, das wenig löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther ist[4]). Je nach der Art des Ansetzens entstehen verschiedene Produkte vor Beginn der Krystallisation des Cellobioseoktacetates[4]). Im ersten Stadium der Reaktion bilden sich Schwefelsäure-Essigsäure-Ester, die je nach dem Gehalt von Schwefelsäure in Wasser oder in Alkohol löslich sind und aus der alkoholischen Lösung durch Äther oder Chloroform gefällt werden können. Das erste deutliche Auftreten von Cellobioseoktacetat wird bei der Methode von Klein (siehe Cellobiose) nach 72 Stunden beobachtet; seine Menge nimmt dann rasch zu und erreicht nach 96 Stunden nahezu ihren Höhepunkt[4]).

Als 5 g Cellulose mit 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Schwefelsäure 24 Stunden auf 70° erwärmt wurden, ist das in Wasser gegossene Reaktionsprodukt in Wasser vollkommen löslich geworden und bestand zum großen Teil aus Cellobioseoktacetat. Unter geeigneten Bedingungen verschwindet auch das schwer lösliche Cellobioseacetat, und die Ester sind zu Glucosepentacetat hydrolysiert, daß sich mit guter Ausbeute leicht in reinem Zustand gewinnen läßt[5]).

Oxydationsmittel: Baumwolle wird durch etwa 2proz. Ozon in ein ähnliches Produkt wie durch Chlorkalk verwandelt. Feuchte Baumwolle wird sehr schnell angegriffen[6]). Gleichzeitig wird die Faser sauer. Diese Säure ist unlöslich in Wasser, wird aber durch hartes Wasser neutralisiert und entfernt; sie enthält furfurolliefernde Gruppen. Durch Kochen mit Wasser oder Digerieren mit Alkali wird die Säure gelöst, wobei typische Oxycellulose zurückbleibt[6]). Durch größere Mengen Ozon wird die Faser geschwächt[6]), kleinere Ozonkonzentrationen sind unschädlich[7]).

---

[1]) Wallace Patten Cohoe, Toronto, Canada, D. R. P. Nr. 253 219 vom 22. Sept. 1910 (4. Nov. 1912).
[2]) C. Haeussermann, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1761—1763 [1910]
[3]) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 944—947 [1912].
[4]) Friedrich Klein, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 1409—1415 [1912].
[5]) H. Ost u. T. Katayama, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 1470 [1912].
[6]) Mary Cunningham u. Charles Dorée, Journ. Chem. Soc. London **101**, 497—512 [1912].
[7]) Edward L. Joseph, Chem. News **105**, 107—108 [1912].

Bei der Bleiche mit Hypochloritlösungen und nachfolgendem Absäuern mit Salzsäure oder Essigsäure ergab sich, daß dünnere Säure eine Erhöhung der Kupferzahl, also Bildung von Oxycellulose hervorruft; mit 0,1 proz. Säure wurde eine Kupferzahl 0,15, mit 0,01 proz. Säure eine Kupferzahl 0,28 erhalten [1]).

Verhalten gegen Farbstoffe: Ein Gemisch von Kongorot und Resoblau (siehe bei Callose) bzw. Eosin und Resoblau färbt die Cellulose rot. Behandelt man die Schnitte zuerst eine Minute mit den Chodatschen Reagens und dann eine halbe Minute mit Resoblau, so wird die Cellulose rot gefärbt [2]).

Cellulosederivate.

Hydrocellulose (Bd. II, S. 218).

Bildung: Bildet sich bei längerer Einwirkung von wässerigen Oxalsäurelösungen auf Cellulose [3]). Nach Jentgen [4]) erfolgt die Bildung von Hydrocellulose durch Einwirkung von Wasser in fein verteiltem Zus ande (Wasserdampf) aus einer Verbindung aus adsorbierter Säure und Cellulose, wobei die Säure als Kontaktsubstanz wirkt [4]).

Nachweis: Zur Erkennung der Hydrocellulosen kann die geringe mechanische Festigkeit, die Jodjodkaliumprobe, die geringe Hygroskopizität, vor allem aber das Reduktionsvermögen herangezogen werden.

Die Bildung der Hydrocellulose ist mit einer Aufnahme chemisch gebundenen Wassers verbunden, doch verläuft diese Reaktion hier ohne Formveränderung, unter dem Mikroskop zeigt selbst die zu Pulver zerfallene Hydrocellulose noch deutlich die Form der Baumwollfaser. Die Festigkeit der Substanz ist aber gegenüber derjenigen des Ausgangsmaterials sehr stark herabgesetzt. Hydrocellulose läßt sich leicht zu einem Pulver von sandigem Griff zerreiben.

Jodwasserstoff zersetzt sich bei der Einwirkung von Hydrocellulose. Durch Jodausscheidung färbt sich die Substanz braun; bei Zugabe von Wasser tritt Blaufärbung auf, bei Wasserüberschuß Entfärbung, bei Zugabe von Jodlösung wieder Blaufärbung. Durch Alkohol tritt ebenfalls Entfärbung ein. Ganz ähnlich ist das Verhalten der Hydrocellulosen zu Jodlösung. Wenn überhaupt Blaufärbung eintritt, so verschwindet sie auf Zusatz von Wasser fast augenblicklich, während bei den Hydratcellulosen die Färbung bestehen bleibt.

Das hygroskopische Wasser wechselt bei den verschiedenen Präparaten zwischen 1,2 bis 5. Nur die aus hydratisierten Cellulosen bereiteten Hydrocellulosen haben höhere Hygroskopizitätszahlen. Demnach sind die Hydrocellulosen viel weniger hygroskopisch als Baumwollcellulose oder die Hydratcellulosen.

Die Bestimmung der Kupferzahl bei verschiedenen Hydrocellulosen ergab, daß sie sämtlich ein geringes, aber deutliches Reduktionsvermögen besitzen [5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwefelsäure wirkt bei mäßiger Konzentration amyloidbildend, stärkere Säure löst, hochkonzentrierte zerstört die Hydrocellulose. Löst sich in Zinkchloridlösung, Phosphorsäure, rauchender Salpetersäure. Konzentrierte Kupferoxydammoniaklösung löst 10—15% Hydrocellulose. Alkalilauge greifen stark an; in der Siedetemperatur entsteht Oxycellulose, mit kalter Natronlauge geht etwa $^1/_3$ in Lösung, der ungelöste Rest wird mercerisiert In der Lösung befinden sich durch Säuren fällbare Hemicellulosen und gelb bis braun gefärbte in Wasser sehr leicht lösliche Produkte. Zeigt im Polarisationsmikroskop das Farbenbrechungsvermögen der Baumwollcellulose geschwächt: die kleinsten Teilchen sind grau, die größeren gelb bis blauviolett [4]). Hydrocellulose löst sich in siedendem Essigsäureanhydrid [6]) Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch 5 proz. Natronlauge nur wenig angegriffen. Der unlösliche als α-Hydrocellulose zu bezeichnende Rückstand ist wahrscheinlich unveränderte Cellulose, die noch geringe Mengen von Abbauprodukten enthält [7]).

---

[1]) Carl G. Schwalbe u. Michael Robinow, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 256—258 [1911].
[2]) Tswett, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 503—505 [1911].
[3]) J. F. Briggs, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **31**, 520—522 [1912].
[4]) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1541—1546 [1910].
[5]) Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 2170 [1907].
[6]) Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 12 [1910].
[7]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 24—30 [1913].

Derivate: Formiate. Nach Girard dargestellte Hydrocellulose wird mit 5 Teilen reiner Ameisensäure verrührt und durch Zusatz von Zinkchlorid und Erwärmen nicht über 42° formyliert. Das beim Eingießen in Wasser und sorgfältigem Waschen in 126% Ausbeute erhältliche Präparat gibt bei der Verseifung 27,1% Ameisensäure (für Cellulosemonoformiat berechnet 24,22%). Weißes voluminöses, amorphes, geruchloses Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Essigäther, Amylacetat, löslich zu 4% in Acetylentetrachlorid bei 45°, leicht löslich in Ameisensäure, löslich zu 18% in Eisessig, zu 45% in Pyridin bei Zimmertemperatur, anscheinend unter Zersetzung. Ferner lösen bei Zimmertemperatur Glycerin 1,3%, Acetin 3,7%, Chinolin 4,8%, Collodin 3,9%, Pentachloräthan 1,1%, Tetrachloräthan 5,3%, Dichloräthylen 1,1%, Epichlorhydrin 2,9%. Der gelöste Teil hat unter allen Umständen denselben Ameisensäuregehalt wie der ungelöste, so daß keine Fraktionierung durch den Lösungsvorgang stattfindet. Setzt man zu dem Formylierungsgemisch verschiedene Mengen Wasser und fällt nach bestimmter Zeit durch Eingießen in Wasser, so erhält man Produkte, die sich physikalisch nicht von den ohne vorherigen Wasserzusatz erhaltenen Formylcellulosen unterscheiden. Die Löslichkeit der Produkte steigt mit der Menge des zwecks Hydratation zugesetzten Wassers und der Dauer der Einwirkung an, doch sind die Differenzen nicht bestimmt und regelmäßig genug, um sichere Schlüsse zuzulassen[1]).

Hydrocellulosemonobenzoat[2]). Hydrocellulose (nach Girard) wird leichter als Hydratcellulose verestert, und zwar unter Bildung von Monobenzoat. Hierbei ist die Konzentration der Natronlauge nicht bestimmend für den Wertgrad der Benzoylierung, sondern nur für die Vollständigkeit der Bildung vor Monobenzoat; sie ist ferner bestimmend für die Zeitdauer der Reaktion. Während die Reaktion mit 10proz. Natronlauge etwa $^1/_2$ Stunde dauerte, verlief sie bei Anwendung von 31proz. Natronlauge spontan und unter großer Wärmeentwicklung. Da hohe Temperaturen zur Zerstörung der Cellulose führen können, so ist die geeignetste Konzentration eine solche von 20%. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird dabei zweckmäßig auf 20° gehalten. Benzoylchlorid und Natronlauge müssen stets in großem Überschuß vorhanden sein, und während des ganzen Reaktionsverlaufs muß die Masse alkalisch reagieren. Das Monobenzoat ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, strukturlos und nicht hygroskopisch.

Hydrocellulose-m-nitrobenzoat[2]) konnte nicht dargestellt werden.

Hydrocellulose-p-chlorbenzoat[2]) $C_{12}H_{19}O_9 \cdot OOC \cdot C_6H_4Cl$. Aus Hydrocellulose und p-Chlorbenzoylchlorid im Überschuß in Gegenwart von Natronlauge. Weißes, amorphes Pulver. In keinem Lösungsmittel löslich; nicht hygroskopisch und nicht schmelzbar.

Hydrocellulose-p-brombenzoat[2]). Aus Hydrocellulose und p-Brombenzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge.

Hydrocellulose-p-toluylat[2]) $C_{18}H_{26}O_{11}$. Aus Hydrocellulose, p-Toluylchlorid und Natronlauge.

Amyloid (Bd. II, S. 220). Liefert bei der Acetolyse Oktacetylcellobiose; die Menge derselben ist aber viel geringer als diejenige, die aus Hydrocellulosen gewöhnlich entsteht[3]).

Hydratcellulose (Bd. II, S. 220).

Ost, Westhoff und Gessner[4]) ziehen aus ihren Versuchen den Schluß, daß der Name Hydratcellulose keine Berechtigung hat. Der meist höhere Gehalt an hygroskopischem Wasser ist natürlich nicht zufällig, kann aber rein physikalische Ursachen haben. Ein ähnlicher Fall liegt bei verschiedenen Stärkesorten vor. Lufttrockene Weizenstärke enthält 10% Wasser, lufttrockene Kartoffelstärke 18%, aber chemisch verschieden sind sie deshalb nicht. Wohl aber bestehen andere Unterschiede. Mercerisierte, nur kurze Zeit mit starker Natronlauge behandelte Cellulose besitzt größere Reaktionsfähigkeit, vielleicht infolge ihrer starken Quellung. Unterliegt sie aber länger der Einwirkung starker Natronlauge, als Alkalicellulose oder in der Viscoselösung, so hat sie an Reaktionsfähigkeit erheblich verloren und liefert viel dünnflüssigere Xanthogenatlösungen als frische Cellulose. Ost, Westhoff und Gessner[4]) wollen die Umwandlungsprodukte der Cellulose durch Alkalien „alkalisierte Cellulose" nennen. Dabei

---

[1]) Eduard C. Worden, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **31**, 1064—1068 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1105.

[2]) O. Hauser u. H. Muschner, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 137—139 [1913].

[3]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 180—191 [1913].

[4]) H. Ost, F. Westhoff u. L. Gessner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **382**, 358 [1911].

liegt nur vielleicht eine Depolymerisation der Cellulose, ohne chemische Wasserbindung und ohne Aufspaltung von Keton- oder Lactonsauerstoff zu Hydroxylgruppen, vor.

Nachweis: Hübner[1]) empfiehlt zum Nachweis von Chlorzinkjodlösungen folgende Zusammensetzung. Für Hydratcellulosen, die mit Laugen von 4,5—13,5% vorbehandelt waren, werden 280 g Chlorzink in 300 ccm Wasser gelöst und zu 100 ccm der Lösung 10 Tropfen einer Jodlösung zugefügt, die aus 1 g Jod, 20 g Jodkalium und 100 ccm Wasser bereitet wurde. Für Hydratcellulosen, die mit Laugen von 13,5—27% vorbehandelt waren, empfiehlt sich ein Zusatz von nur 5 Tropfen der Jodlösung zur Chlorzinklösung.

Benutzt man das erste Reagens (mit 10 Tropfen Jodlösung), so erhält man bei den mit Natronlauge verschiedener Konzentration bereiteten Hydratcellulosen folgende Verfärbungen.

Keine Vorbehandlung, reine Cellulose . . .	bleibt weiß.
Vorbehandlung mit 4,4 proz. Natronlauge	sehr schwach bräunlich gefärbt.
„ „ 8,7 „ „	deutlich unterscheidbar von der früheren Probe, mehr schokoladefarben.
„ „ 10 „ „	bräunlicher und etwas stärker als bei 8,7 proz. Natronlauge.
„ „ 11,4 „ „	viel dunkler und bläulicher als bei 10 proz. Natronlauge.
„ „ 13,3 „ „	viel dunkler und rötlich-blauer Farbton.
„ „ 17,7 „ „	viel dunkler als bei der früheren Probe.

Chlorzinklösung, mit 5 Tropfen Jodlösung versetzt:

Die Proben bis zu einer Vorbehandlung mit 13,3 proz. Natronlauge	bleiben weiß.
Vorbehandlung mit 13,3 proz. Natronlauge	gerade schwach bläulich gefärbt.
„ „ 17,7 „ „	sehr helles Blau.
„ „ 22,6 „ „	viel stärkeres Blau.
„ „ 27 „ „	praktisch gleich mit der früheren Probe
„ „ 31,5 „ „	heller.

Bereitet man sich eine Skala unter Verwendung von Hydratcellulosen bekannter Vorbehandlung mit Alkali, so kann man mit genügender Genauigkeit den Grad der Hydratation auf Grund der eintretenden Färbungen abschätzen.

Hydratisierte Cellulose, die in Benzopurpurin ausgefärbt wird, färbt sich mit Säure violett, während gewöhnliche, mit Benzopurpurin gefärbte Cellulose blau wird. Fügt man zu den mit Säure übergossenen Proben Titanchlorid und erhitzt, so bleibt die gewöhnliche Cellulose blau, die hydratisierte wird dagegen rot. Diese Eigenschaft der Hydratcellulose, Benzopurpurin in größeren Mengen zu binden, kann zur annähernden Bestimmung des Hydratationsgrades dienen. Zu dem Zwecke wird die Menge des auffärbbaren Farbstoffs bestimmt. Die gefärbte Hydratcellulose wird leicht gespült, im Kohlensäurestrom mit Salzsäure und einem gemessenen Volumen Titanchlorür versetzt, gekocht bis zum völligen Verschwinden der Farbe, und nach dem Erkalten der Überschuß des Titanchlorürs mit Eisenalaun zurücktitriert, wobei Rhodankalium als Indicator dient[2]).

Hydratcellulosen lösen sich viel leichter in Kupferoxydammoniak und in Chlorzink als gewöhnliche Baumwollcellulose auf.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Charakteristisch für Hydratcellulosen ist die geringe Kupferzahl (0,4—2,0) und die verhältnismäßig hohe Hydrolysierungszahl. Die Differenz der beiden entspricht dem Hydratationsgrad (Mercerisationsgrad). Hydratcellulosen besitzen eine hohe Hydratkupferzahl (s. dort), indem sie aus Fehlingscher Lösung Kupfer aufsaugen und als Kupferalkalicellulose binden.

Die Verwandtschaft der hydratisierten Cellulose ist für Jod größer als diejenige der gewöhnlichen Cellulose. Wird die erstere mit Jodjodkaliumlösung durchtränkt, so behält sie ihre braune Farbe weit länger beim Trocknen an der Luft als gewöhnliche Baumwollcellulose, die man der gleichen Behandlung unterworfen hat. Die Benzoylierung nach Schotten-

---

[1]) Julius Hübner, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **27**, 105—111 [1908]; Chem.-Ztg. **32**, 220 [1908].

[2]) Knecht, Journ. Soc., Dyers and Colourists **24**, 27 [1908]. — Carl G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. Berlin 1910. S. 185.

Baumann erfolgt äußerst langsam und unvollständig: auf der Faser bildet sich sofort eine Schicht von Benzoesäure, die dem Angriff des Benzoylchlorids entgegenwirkt, und nach ausreichendem Auswaschen des erhaltenen Produktes bleibt unveränderte Cellulose zurück[1]. Eine Gewichtszunahme der Cellulose tritt bei der Mercerisierung nicht ein; ferner ist der Wassergehalt vor und nach der Behandlung mit Alkali der gleiche. Die Veränderung bei der Mercerisierung beruht auf einer isomeren Umwandlung. Mercerisierte Baumwolle liefert eine andere Schießbaumwolle als gewöhnliche Baumwolle und vermag größere Mengen Feuchtigkeit zu absorbieren. Der Grad der Mercerisierung läßt sich durch substantive Farbstoffe nachweisen. Die Farbstoffe verschiedener chemischer Gruppen verhalten sich dabei nicht gleich; während freie Rosanilinbase die kleinen Mercerisationsgrade noch scharf anzeigt, beginnt die Intensitätszunahme für substantive Azofarbstoffe (Geranin G, Chrysophenin) erst gegen 9% NaOH, und steigt von da allmählich bis zu einem Maximum über 25% NaOH. Das molekulare Verhältnis von NaOH und Cellulose 1 : 1 macht sich in der Kurve nicht bemerkbar[2].

Derivate: Hydratcelluloseester. Man behandelt Celluloseester einbasischer Fettsäuren so lange mit hydrolytisch wirkenden Mitteln, bis eine Probe des Produktes in Aceton löslich ist[3].

Oxycellulosen (Bd. II, S. 222).

Vorkommen: In der Gerste (Hordeum sativum Jess.)[4].

Bildung: Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrocellulose bildet sich Oxycellulose[5]. Bei der Einwirkung von Chlorkalklösungen auf Baumwolle entsteht um so weniger α-Oxycellulose (unlöslich in verdünnter Natronlauge) und um so mehr β-Oxycellulose (löslich in verdünnter Natronlauge und daraus mit Salzsäure fällbar), je stärker die Baumwolle gebleicht wird[6].

Nachweis: Irgendeine Eigenschaft, die nur den Oxycellulosen zuzuschreiben wäre, existiert nicht, um so mehr, als die Präparate nie reine Oxycellulosen darstellen, sondern Gemische von Hydro- und Oxycellulosen, manchmal auch noch von Hydratcellulosen sind. Die Eigenschaften kehren mit Abstufungen teilweise bei den Hydro-, teilweise bei den Hydratcellulosen wieder. Man wird qualitativ doch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von Oxycellulosen schließen, wenn man sich nicht mit der Feststellung einer Eigenschaft begnügt, sondern eine ganze Reihe prüft.

Goldgelbfärbung mit Kalilauge: Alle Oxycellulosen geben mit Alkalilösungen erwärmt eine charakteristische Goldgelbfärbung. Die Konzentration der Lauge ist aber nicht ohne Bedeutung. Bei Oxycellulosen tritt die Goldgelbfärbung bei der Behandlung mit $^1/_{10}$n-Kalilauge auf, während Hydrocellulosen nur mit stärkeren Laugen und auch dann viel weniger intensiv die Kalilauge anfärben.

Reduktionsvermögen: Oxycellulosen besitzen eine erhöhte Kupferzahl, die aber teilweise von der vorhandenen Hydrocellulose herrührt.

Verhalten gegen Farbstoffe: Oxycellulosen werden durch Methylenblau und Safranin stark angefärbt, dagegen nehmen sie die substantiven Farbstoffe Diaminblau 2 B, Erica oder Geranin nur in geringen Mengen auf.

Bei der Prüfung mit Methylenblau läßt man eine $^1/_2$promill. Farbstofflösung eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur auf das Präparat einwirken und wäscht dann mehrere Stunden aus. Dabei zieht die Oxycellulose den Farbstoff kräftig an und hält ihn auch bei längerem Auswaschen fest, während er von gewöhnlicher Cellulose an kaltes Wasser bald wieder abgegeben wird.

Aus der Tiefe der entstehenden Färbung wie auch aus dem aufgenommenen Farbstoffgewicht kann man auf die Menge der Oxycellulose schließen.

Reaktion mit Phenylhydrazin: Oxycellulosen bilden mit Phenylhydrazinsalzen ein Osazon. Man benützt eine Mischung von 15 g Essigsäure, 24 g Phenylhydrazin in 200 ccm

---

[1]) O. Hauser u. H. Muschner, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 137—139 [1913].

[2]) O. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3430—3435 [1910].

[3]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D. R. P. Kl. 120, Nr. 252 706 vom 30. Sept. 1905 (26. Okt. 1912).

[4]) Cross, Bevan u. Beadle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1061 [1894]. — Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **24**, 290 [1895].

[5]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1009—1018 [1910].

[6]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 24—30 [1913].

Wasser, die mit dem zu prüfenden Material kurze Zeit zum Kochen erhitzt wird. Darauf wird filtriert und ausgewaschen. Die entstandene Gelbfärbung läßt einen Rückschluß auf den Oxydationsgrad zu.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Celloxin[1]) $C_6H_{10}O_6$ hat die Zusammensetzung eines Hexonsäurelactons. Es werden je nach dem Oxydationsgrad mehr oder weniger Hexosekomplexe in dem Polysaccharid oxydiert zu Hexonsäure, unter gleichzeitigem, mehr oder minder starkem Abbau des Moleküls. Durch die Ausbildung von Carboxylgruppen erklärt sich die saure Natur der Oxycellulosen und die Bildung von Phenylhydraziden; andererseits erfolgt durch Spaltung des komplexen Polysaccharidmoleküls Freilegung vorher maskierter Aldehydgruppen, die reduzierende Wirkung und Bildung von Hydrazonen ermöglichen[1]).

α-Oxycellulose (Bd. II, S. 223).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die α-Oxycellulose wird zwar infolge Zertrümmerung der Faser leichter von Reagenzien angegriffen als die ursprüngliche Baumwolle, ist aber nach Piest wahrscheinlich als unveränderte Cellulose anzusehen, die noch geringe Mengen von durch Oxydation entstehende Abbauprodukte enthält. Sie gibt ein Nitroprodukt von kürzerer und feinerer Faser als gewöhnliche Baumwolle, eine gleiche Acetylverbindung, zeigt die gleiche Kupferzahl wie normal vorbereitete Baumwolle und verhält sich wie diese gegen Chlorzinkjodlösung, Kongorot, Methylenblau und Nesslers Reagens[2]).

Oxycellulose-Anhang: Eine Art Oxycellulose entsteht bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf Cellulose[3]) in neutralem Kaliumchloridbad, wobei ein Rückstand entsteht, der mit Wasser milchige, kolloidale Lösungen bildet. Die Lösungen verändern sich in der Wärme nicht und setzen nach monatelangem Stehen nichts ab; durch Säuren oder Alkohol wird eine dicke Gallerte abgeschieden, die beim Erwärmen als flockiger, in 10 proz. Natronlauge oder in Ammoniak löslicher Niederschlag zu Boden fällt.

Acidcellulose (Bd. II, S. 225).

Bildung: Entsteht bei der Denitrierung von Xyloidinen mit Alkalisulfhydraten oder beim Lösen von Xyloidinen in konz. Salzsäure. Die Identität dieser Produkte mit der Acidcellulose von Bumcke und Wolffenstein ist aber zweifelhaft, da ihr ein ausgeprägt saurer Charakter fehlt und die Substanzen Reduktionsvermögen zeigen[4]).

Derivate: Eine stickstoffhaltige Acidcellulose erhält man direkt aus Cellulose, wenn man mit einem Gemisch aus Eisessig und Salpetersäure nitriert. Das als weißes Gerinnsel fällbare Produkt bildet getrocknet eine weiße, pulverisierbare Masse. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Enthält etwa 4% Stickstoff und 0,3% Asche. Ziemlich beständig gegen Hitze und bräunt sich erst bei längerem Erwärmen auf 190°. In Eisessig und Essigsäureanhydrid quillt es stark auf; von den übrigen Lösungsmitteln für Nitrocellulose wird es nicht angegriffen[4]).

Adsorptionsverbindung mit Salzsäure[5]). Aus trockener Cellulose mit Chlorwasserstoff in Äther. Zersetzt sich bei 40° allmählich. Gibt mit Wasserdampf rasch Hydrocellulose. Bräunt sich mit überhitzem Wasserdampf ohne wesentliche Veränderung. Mit kaltem Wasser wird ohne Veränderung der Cellulose die Salzsäure wieder abgespalten.

Cellulosenitrate, Nitrocellulosen[6]) (Bd. II, S. 226).

Durch Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,469—1,476 werden lose Baumwollfasern sofort gelöst; es entsteht eine viscöse Flüssigkeit, aus der sich mit Wasser weiße Flocken abscheiden. Die entstehenden amorphen Präparate mit 8—9% Stickstoff sind unlöslich in Ätheralkohol und Aceton. In Säuren vom spez. Gewicht 1,48—1,50 verwandelt sich Baumwolle binnen

---

[1]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 254—256, 269—273 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 875.

[2]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 24—30 [1913].

[3]) R. Oertel, Chem.-Ztg. **35**, 713 [1911].

[4]) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 944—947 [1913].

[5]) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1541—1546 [1910].

[6]) E. Ch. Wordon, Nitrocellulose Industry. History, Chemistry, Manufacture, Application und Analysis of Nitrates, Acetates and Xanthat of Cellulose as applied to the Peaceful Arts etc. 2 Vol. London 1911.

1—24 Stunden ohne erhebliche Strukturveränderung in Pyroxyline mit 9—12,5% Stickstoff, die in Aceton usw. mehr oder weniger viscös löslich sind. Säuren mit höherem spez. Gewicht wirken stark verfilzend oder pergamentisierend, so daß auf diesem Wege keine gleichmäßig nitrierten Produkte erhalten werden können. Bei dauernder Einwirkung von konz. Salpetersäure werden die Nitrocellulosen selbst bei Zimmertemperatur weiter verändert; bei Gegenwart größerer Säuremengen gelangt die Reaktion erst dann zum Stillstand, wenn alles in säure- und wasserlösliche Produkte übergeführt ist[1]).

Die durch Behandlung von Salpetersäure allein ohne Schwefelsäurezusatz erhaltenen Produkte werden Xyloidine genannt. Zur Darstellung typischer Xyloidine tränkt man 10 g Baumwollcellulose mit Wasser, preßt so weit ab, daß die Gewichtszunahme etwa 20 g beträgt und trägt unter guter Kühlung in 300 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,5) ein, wobei die Temperatur vorübergehend auf 25—30° steigt und die Cellulose sich schnell und ziemlich gleichmäßig auflöst. Es entstehen etwa 315 ccm einer gelben, honigartigen Flüssigkeit von anfänglich hoher Viscosität, die aber rasch abnimmt. Nach 24 Stunden ist die innere Reibung der Lösung gleich derjenigen des Wassers. Eine absolute Lösung der Cellulose in Salpetersäure ist nicht zu erzielen; es bleiben immer oft mit bloßem Auge kaum sichtbare Fasern zurück. Durch Fällen mit Wasser erhält man ein Produkt mit 8,8% Stickstoff. Es bildet in feuchtem Zustande weiße und bläulich durchscheinende Films, die getrocknet papierähnlich, leicht zerreißbar, schneeweiß und stellenweise glänzend sind. In Äther-Alkohol ist das Nitrat wenig, nur bis zu 4%, löslich; sehr leicht löslich in kaltem Eisessig und Essigsäureanhydrid, teilweise löslich in Aceton; in Amylacetat quillt es auf, in sämtlichen übrigen Lösungsmitteln bleibt es unverändert. In Gemischen von konz. Salpetersäure und Essigsäureanhydrid ist das Nitrat unlöslich. Xyloidine verpuffen bei 196—197° und brennen angezündet verhältnismäßig langsam ab. Ihre Hygroskopizität ist etwas geringer als die der Baumwollcellulose. Im Gegensatz zu den Kollodiumwollen färben sie sich mit Jodkalium schmutziggelb bis grüngelb an. Bei der Denitrierung mit Alkalisulfhydraten entstehen acidcelluloseartige Produkte, deren Identität mit der Acidcellulose von Bumcke und Wolffenstein zweifelhaft ist, da ihr ein ausgeprägt saurer Charakter fehlt, dagegen Reduktionsvermögen zugegen ist. Im Gegensatz zu den Kollodium- und Schießbaumwollen lösen sich Xyloidine leicht in Salzsäure auf, wobei unter Bildung von Stickstoffdioxyd Acidcellulose gebildet wird[2]).

Die Gegenwart von Schwefelsäure im Nitriergemisch läßt sich durch Anwendung eines Gemisches von Salpetersäureanhydrid und Salpetersäure, das eine genaue Dosierung in Verfolgung des Reaktionsverlaufes ermöglicht, entbehrlich machen[3]). Zwischen den Komponenten des Nitriergemisches und dem Nitrierungsgrad der Nitrocellulose leiteten Clément und Rivière mathematische Beziehungen ab, die es gestatten, die Zusammensetzung des Gemisches für jeden gewünschten Nitrierungsgrad zu berechnen[4]).

Als Lösungsmittel für Kollodiumnitrocellulose werden auch Gemische von Alkohol und Benzol bzw. seinen Homologen verwendet. Lösungen mit 8% Nitrocellulosegehalt stellen einen dicken Sirup dar[5]). Die größere Löslichkeit der feuchten Nitrocellulose beruht nicht auf der Bildung eines Hydrats, sondern darauf, daß sie vermöge des Wassers, welches sie enthält, das Äther-Alkohol-Gemisch verdünnt. Ob der Wasserzusatz durch Anwendung von feuchter Nitrocellulose geschieht oder dadurch, daß man das Lösungsmittel mit Wasser verdünnt, ist gleichgültig. Ein etwas Wasser enthaltendes Äther-Alkohol-Gemisch hat gegenüber Nitrocellulose eine größere Lösungsfähigkeit als die wasserfreie Mischung[6]).

Über die Abnahme der Viscosität von Nitrocelluloselösungen in Aceton hat C. Piest[7]) Versuche angestellt[8])[9]). Lösungen von Nitrocellulose sind nicht dialysierbar[10]). Das früher

---

[1]) C. Haeussermann, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1761—1763 [1910].

[2]) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 944—947 [1912].

[3]) A. Dufay, Chem. News **106**, 211 [1912].

[4]) L. Clément u. C. Rivière, Moniteur scientifique [5] 3, I, 73—80 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1073.

[5]) Christian Massmann, Hamburg, D. R. P. Kl. 22g, Nr. 250 421 vom 13. April 1910 (6. Sept. 1912).

[6]) Th. Chandelon, Bull. de la Soc. chim. Belgique **26**, 495—502 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 392.

[7]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 24—30 [1913].

[8]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 968—972 [1911].

[9]) C. Piest, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5, 409—413 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1889.

[10]) H. de Mosenthal, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **30**, 782—786 [1911].

festgestellte Durchdringen der Nitrocellulose durch pflanzliche und tierische Membranen ist auf Defekte der letzteren zurückzuführen. Das Absorptionsspektrum von Nitrocelluloselösungen ist kontinuierlich und zeigt im Ultraviolett eine mit der Konzentration wachsende Verkürzung.

Bei kolloidalen Lösungen von Nitrocellulose in Aceton wuchs der osmotische Druck P von 0,62 auf 963, wenn die Konzentration c von 1,16 auf 141 stieg und der Quotient $\frac{P}{c}$ von 0,53 auf 6,83[1].

Einen Beitrag zur Kenntnis der Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in den Nitrocellulosen haben Kochler und Marqueyrol[2]) veröffentlicht.

Nitrocellulose aus normal vorbereiteter Baumwolle nimmt durch mehrtägiges Behandeln mit verdünnter kalter Natronlauge und Auswaschen mit kaltem Wasser an Gewicht ab; der Stickstoffgehalt und die chemische Beständigkeit ändert sich nicht; dagegen wird die Löslichkeit in Äther-Alkohol etwas größer. Kochen mit wässeriger Natronlauge bewirkt um so raschere Zersetzung, je konzentrierter die Natronlauge ist. Durch Natriumalkoholat, auch mit Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, findet in wenigen Stunden Zersetzung der Nitrocellulose statt, wobei das Cellulosemolekül zerfällt. Kalilauge zersetzt Nitrocellulose in alkoholischer oder wässeriger Lösung beim Kochen oder bei gewöhnlicher Temperatur noch energischer als Natronlauge. Durch Bariumhydroxyd wird Nitrocellulose beim Kochen in 1—2 Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt. Bei 10 Minuten langem Kochen mit Schwefelnatriumlösung (1 : 4) bleibt unnitrierte Cellulose zurück; bei längerer Kochdauer wird auch die Cellulose etwas angegriffen. Durch Schwefelammonium mit 49,9 g Schwefelwasserstoff im Liter (durch 2stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in 1 l 25 proz. Ammoniak) wird bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Tagen sämtliche Salpetersäure abgespalten. Verdünnte Schwefelammoniumlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig ein. Aus Nitrocellulose, die aus stark gebleichter Baumwolle hergestellt ist, spaltet wässerige Natronlauge in wenigen Tagen die Salpetersäure ab, wobei auch die Cellulose völlig in Lösung geht. Durch Schwefelammonium wird in 4 Tagen sämtliche Salpetersäure abgespalten; auch die Cellulose wird etwas angegriffen[3]).

Wird zur Verseifung der Cellulosenitrate starkes Alkali verwendet, dann ist gegenüber den partiell denitrierten Produkten die Bildung von kohlenstoffarmen, aliphatischen Oxysäuren bevorzugt. Neben Oxybrenztraubensäure[4]), Oxal- und Kohlensäure wurden Trioxyglutarsäure, Dioxybuttersäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Glykolsäure nachgewiesen[5]). Die Bildung der Säuren mit 5 und 4 Atomen Kohlenstoff wird durch Anwendung von schwächerem Alkali in geringem Überschuß begünstigt, während ein rasch verlaufender Abbau mit starkem Alkali in großem Überschuß die Bildung der Säuren mit 3—1 Atomen Kohlenstoff befördert. Wahrscheinlich entsteht aus den Hexose- und Hexonsäurekomplexen der Cellonsäure primär Glucuronsäure. Die Trioxyglutarsäure bildet sich durch Oxydation der durch Alkalispaltung aus Hexose gebildeten Pentose oder eines durch Spaltung der Glucuronsäure entstandenen Halbaldehyds, die Dioxybuttersäure teilweise direkt aus den Hexonsäurekomplexen der intermediär entstandenen Cellonsäureester, teilweise durch Umlagerung der durch Spaltung entstandenen Tetrose. Oxydation der Dioxybuttersäure oder des durch Umlagerung aus Glucuronsäure entstehenden Bernsteinsäurehalbaldehyds führt zur Äpfelsäure, welche teilweise zu Mandelsäure oxydiert wird. Die Oxybrenztraubensäure verdankt ihre Bildung bei der Spaltung von Glucuronsäure in Aldehydooxybrenztraubensäure und Glycerinaldehyd, der sich weiter zu Oxybrenztraubensäure und Tartronsäure oxydiert. Glykolaldehyd und Formaldehyd, die bei der Spaltung des Hexosekomplexes bzw. der Glucuronsäure entstehen, werden zu Glykolsäure, Oxal- und Kohlensäure oxydiert[5]).

Führt man bei der Verseifung von Cellulosenitraten mit Sodalösung oder alkoholischem Kali den Abbau nicht so weit, daß stickstofffreie, aliphatische Säuren als einzige Abbauprodukte entstehen, so erhält man stickstoffhaltige, den Stickstoff als Salpetersäurerest und wahrscheinlich auch als Salpetrigsäurerest enthaltende Abbauprodukte, die als veresterte

---

[1]) Jacques Duclaux u. E. Wollmann, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **152**, 1580—1583 [1911].

[2]) Kochler u. Marqueyrol, Annales de chim. analyt. appl. **18**, 91—95 [1913].

[3]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1009—1018 [1910].

[4]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 400 [1891].

[5]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 296—297 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1039.

Oxycellulosen anzusehen sind[1]). Die geringe Viscosität deutet auf außerordentlich starken Abbau des Cellulosemoleküls. Für diese Produkte wird der Name „Cellonsäureester" vorgeschlagen. Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, daß in alkoholischer bzw. ätherischer Lösung der Produkte höchstens 4 und mindestens 2 Komplexe mit je C_6-Atomen vorhanden sind. Die in Alkohol löslichen, in Äther unlöslichen Cellonsäurenitrate leiten sich ab von anhydridartig verknüpften, lactonisierten Glucosidohexonsäuren. Letztere sind als entstanden zu denken durch Austritt von 5 Mol. Wasser (3 durch Anhydrisierung, 2 durch Lactonisierung) aus 2 Mol. Hexonsäure. Die Zusammensetzung der Nitrate entspricht dem Pentanitrat $C_{24}H_{33}O_{16}(NO_3)_5$. Die Glucosidohexonsäuren sind ausgesprochen sauer und liefern Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazinderivate. Neben den in Äther unlöslichen Cellonsäurenitraten entstehen beim alkalischen Abbau von Cellulosenitraten in Äther lösliche stickstoffhaltige Produkte, anscheinend Salpetrigsäureester, deren Zusammensetzung mit der Annahme einer molekularen Mischung von Glucosidohexonsäurelactonnitrit und Glucosidodihexonsäurelactonnitrit übereinstimmt. Diese in Äther löslichen Produkte entstehen aus den ätherunlöslichen Verbindungen durch Behandlung mit verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure und sind als Zwischenprodukte bei der Darstellung stickstofffreier Abbauprodukte durch symmetrische Verseifung der Cellonsäurenitrate anzusprechen. Bei der sauren Verseifung der Cellonsäurenitrate und der in Äther löslichen Cellonsäureester werden bei genügend langer Einwirkung der Schwefelsäure und Entfernung der freigemachten Salpetersäure stickstofffreie, optisch aktive Abbauprodukte erhalten, einerseits Hexose, wahrscheinlich Glucose, andererseits Hexonsäure. Hexonsäure entsteht ferner neben Oxybrenztraubensäure aus Cellonsäurenitrat mit absolut alkoholischem Schwefelammonium[1]).

Untersuchungen darüber, inwieweit der Nitrierungsvorgang und die Stabilität der Nitrocellulose von der Zusammensetzung des Nitriergemisches abhängig ist, hat Tedesco[2]) angestellt. Die Veränderungen, welche die Nitrocellulosen und die sich von derselben ableitenden Pulver unter dem Einfluß der Hitze erleiden, hat Fric[3]) studiert.

Cellulosenitrate verändern sich zunächst beim Tränken mit Dimethylanilin bei 13—14° nicht. Nach 24 Stunden tritt eine grünliche Färbung auf; nach 48 Stunden erscheint die Probe bläulich, nach 60 Stunden stärker blauviolett, nach 84 Stunden stark blau, nach 132 Stunden blauviolett, nach 156 Stunden violett. Bei 30—40° treten die Färbungen schneller, doch in gleicher Reihenfolge auf[4]). Der violette Farbstoff läßt sich weder mit Alkohol noch verdünnter siedender Essigsäure oder Salzsäure abziehen. Am diffusen Licht geht die Färbung nach und nach in Violettschwarz bis Braunschwarz über. Anilin färbt gelb, später braun. Ähnliche, aber zum großen Teil langsamere Verfärbungen bewirken o- und p-Toluidin, Phenylhydrazin, Diäthylamin, Dimethyl-o-toluidin, Diphenylamin, Methyldiphenylamin, α- und β-Naphthylamin; schwächer wirken Phenol, Pyrogallol, p-Kresol, α-Naphthol, Dimethyl-α-naphthylamin; Guajacol färbt kräftig braun. Benzyldiphenylamin und Salicylsäuremethylester bewirken keine Veränderung[4]). Denitrierte Nitrocellulose färbt sich in Methylenblaulösung intensiv an, Rutheniumlösungen färben sehr deutlich rot[5]).

Mononitrocellulose, Cellulosemononitrat[6]) $C_{12}H_{21}O_{13}N = C_{12}H_{19}O_9 \cdot H_2O$. Cellulose gibt mit einem Säuregemisch von 57—67% Schwefelsäure, 16—6% Salpetersäure und 25—27% Wasser bei 5—30 Minuten langer Einwirkung zwischen 0 und 20° weiche, amorphe, farblose, durchsichtige Massen mit 3,5—4,5% Stickstoff. Die Produkte sind unlöslich in den Lösungsmitteln für Nitrocellulosen und leicht löslich in Ätzalkalien. Die günstigsten Resultate werden mit einer Nitriersäure aus 65,5% Schwefelsäure, 9% Salpetersäure und 25,5% Wasser bei 10° und 12 Minuten langer Einwirkung erhalten. Bei tieferer Temperatur und kürzerer Einwirkung bleibt die Cellulose zum Teil unangegriffen, bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung wird sie zum Teil zerstört unter Bildung wasserlöslicher Produkte. Zur Reinigung wäscht man mit Wasser, löst in verdünnter Natronlauge und fällt das verdünnte Filtrat mit Salzsäure, trocknet den gelatinösen Niederschlag und extrahiert ihn mit Alkohol oder Methylalkohol, noch besser mit Aceton. Das Produkt enthält noch etwas Säure, wohl als Schwefelsäureester,

---

[1]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 254—256, 269—275 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 875.

[2]) H. Tedesco, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **7**, 474—477 [1912].

[3]) A. Fric, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 31—32 [1912].

[4]) Johann Walter, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 62—64 [1911].

[5]) J. Francis u. G. Beltzer, Moniteur scientifique [5] **1**, II, 633—641 [1911].

[6]) Jasper E. Crane u. Clarence M. Joyce, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **29**, 540—542 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 557.

ist löslich in starken Säuren, starken Alkalien, verschiedenen Phenolen: Phenol, Resorcin, Pyrogallol usw. und den Celluloselösungsmitteln. Schwefelnatriumlösung gibt eine graue, plötzlich erstarrende Lösung. Die braune sehr viscose Lösung in Natronlauge zersetzt sich bei längerem Stehen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die durch Wasser und verdünnte Säuren nicht mehr gefällt wird. Aus frischer Lösung wird das Nitrat durch Säuren, Salze, Alkohol, besonders rasch durch Formaldehyd gefällt. Konz. Salzsäure gibt bräunliche, viscose, durch Wasser fällbare Lösungen; konz. Schwefelsäure löst unter Zersetzung und Bildung wasserlöslicher Produkte. Konz. Salpetersäure gibt eine gelbe Lösung, aus der Wasser ein in Äther, Alkohol und Aceton lösliches Cellulosenitrat fällt. Beim Eingießen einer Lösung in 87 proz. Salpetersäure in 95 proz. Schwefelsäure entsteht ein in Aceton leicht lösliches, in Äther-Alkohol wenig lösliches Nitrat mit 13,22% Stickstoff. Das trockene Mononitrat ist unlöslich in Essigsäureanhydrid. Gibt mit Jod Blaufärbung, reduziert Fehlingsche Lösung, fixiert basische Farbstoffe[1]).

α-Nitrocellulose[2]). Man behandelt Baumwolle nacheinander mit Schwefelsäure und Salpetersäure unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung. Man erhält so ein Präparat mit 13,5% Stickstoff. Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton usw. Ist sehr unbeständig und explodiert auf Schlag. Bringt man einige Gramm dieser Substanz in einer Schale auf das Wasserbad, so erweicht sie zu einer pastenförmigen Masse, entwickelt in zunehmendem Maße nitrose Dämpfe und entzündet sich nach einigen Minuten von selbst. Erfolgt das Erhitzen vorsichtig in ganz dünner Schicht, so läßt sich die Entzündung vermeiden; der Rückstand enthält nach dem Aufhören der Gasentwicklung noch 6% Stickstoff und reduziert Fehlingsche Lösung, was die α-Nitrocellulose nur in unbedeutendem Maße tut. Erhitzt man die reichlich mit Amylalkohol getränkte α-Nitrocellulose auf dem Wasserbade, so verflüssigt sich die Masse zunächst ohne Entwicklung nitroser Dämpfe; nach dem Verdunsten des Amylakohols tritt indessen Selbstentzündung ein. Mischt man die α-Nitrocellulose mit Diphenylamin und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade, so tritt Schwärzung und Verkohlung ein ohne Entwicklung nitroser Dämpfe und ohne Selbstentzündung. Wie Diphenylamin wirken Glucose, Diaminophenolchlorhydrat, α-Naphthylamin, Tetramethyldiaminobenzophenon usw. Ein Gemisch von α-Nitrocellulose mit p-Phenylendiamin zeigt eine verstärkte Neigung zum Verpuffen. Gegenüber Wasser ist die α-Nitrocellulose bei Wasserbadtemperatur beständig, ebenso gegenüber verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Alkoholische Natronlauge verändert das Produkt tiefgehend und macht es wasserlöslich. Jodstärkepapier wird bei 56° nach 45 Minuten langer Einwirkung auch schon bei 30° von α-Nitrocellulose gebläut[2]).

Cellulosenitrosulfate, Nitroschwefelsäureester der Cellulose (Bd. II, S. 229) besitzen nach J. F. Briggs ähnliche Eigenschaften wie die Acetoschwefelsäureester[3]).

Salpetrigsäureester der Cellulose. Nach Marqueyrol und Florentin[4]) ist die Existenz der Salpetrigsäureester von Nicolardot und Chertier[5]) nicht bewiesen, da Salpetersäureester mit niedrigem Stickstoffgehalt, welche aus Viscoseseide, Kupferseide oder Watte mit Salpetersäure in Gegenwart von Harnstoffnitrat erhalten wurden, ebenso wie die angeblichen Salpetrigsäureester, in Aceton unlöslich sind und bei der Verseifung Nitrit liefern[4]).

Weitere Derivate der Cellulose.

Celluloseester. Das Fällungsvermögen des Äthyläthers für Celluloseester übertrifft das aller anderen bekannten Fällmittel[6]). Äthyläther mischt sich mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und allen anderen als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel für die Esterifizierung vorgeschlagenen Flüssigkeiten. Der abgeschiedene Celluloseester läßt sich durch Äther mit Leichtigkeit auswaschen und dann trocknen. Das in Gegenwart kleiner Mengen freier Schwefelsäure hergestellte Celluloseacetat läßt sich durch einfaches Auswaschen mit

---

[1]) Jasper E. Crane u. Clarence M. Joyce, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **29**, 540—542 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II 557.

[2]) Tassart, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **11**, 1009—1011 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 392.

[3]) J. F. Briggs, Färber-Ztg. **24**, 73—76 [1913].

[4]) M. Marqueyrol u. D. Florentin, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 306—309 [1911].

[5]) Nicolardot u. Chertier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 719 [1910].

[6]) Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 242 289 vom 15. Juli 1910 (2. Jan. 1912).

Äther bis zu einem Grade von Schwefelsäure befreien, der bei anderen bekannten Fällungsverfahren sich nicht erreichen läßt[1]).

Formylcellulose, Celluloseformiat (Bd. II, S. 229). Bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Cellulose erfolgt keine einfache Veresterung. Ein aus Cellulose und Ameisensäure dargestelltes Produkt, das in Pyridin und Nitrobenzol löslich war, zeigte die Zusammensetzung eines Cellulosemonoformats $C_7H_{10}O_6$, gab aber bei der Verseifung 2 Äquivalente Säure ab; die abgespaltene Säure enthält auch Essigsäure. Das Monoformat liefert bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid in Eisessig ein Diacetomonoformat $C_{11}H_{14}O_8$, das unter Verdrängung einer Formylgruppe gebildet wird. Die Zusammensetzung der bei der Hydrolyse zurückgewonnenen Cellulose wirkte auf die Bildung von Methylengruppen, während das Acetylderivat eine ungewöhnlich hohe Säurezahl zeigt. Ein anderes Präparat gab beim Eindunsten in dünnen Schichten Films, die die Zusammensetzung einer Cellulose zeigen, lieferte aber beim Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge erhebliche Mengen Säure. Der ganze Prozeß kann aber nicht als Verseifung angesehen werden, so daß hier anormale Verhältnisse herrschen. Sehr verschiedene Cellulosearten nehmen bei der Einwirkung von Ameisensäure weniger an Gewicht zu, als nach der Menge der bei der Verseifung entstehenden Säure zu erwarten wäre[2]).

Man löst Cellulose in Schwefelsäure von etwa 55° Bé, fällt wieder mit Wasser aus, wäscht aus und löst nach eventuellem Trocknen in Ameisensäure. Dabei entsteht ein Gemisch von Cellulose-mono-di- und triformiat[3]).

Man kann Cellulose und Ameisensäure bei Gegenwart von Sulfurylchlorid, mit oder ohne Zusatz von Zinkchlorid, in Reaktion treten lassen. Es bildet sich eine äußerst viscose Lösung von Formylcellulose, aus der die Substanz zur Abscheidung gebracht wird[4]). Zur Herbeiführung der Reaktion zwischen Cellulose und Ameisensäure kann auch Chlorsulfonsäure verwendet werden. Die Reaktion verläuft dabei viel regelmäßiger als bei Anwendung von Schwefelsäure und Salzsäure allein, und die Bildung von färbenden Zersetzungsprodukten wird hierbei völlig vermieden. Es ist zweckmäßig, zu der Reaktionsmasse noch Zinkchlorid als Kondensationsmittel zuzufügen[5]). Wird durch Erwärmen von Cellulosehydraten mit konz. Ameisensäure und Verdampfen des Überschusses der Säure unter vermindertem Druck gewonnen[6]).

Celluloseacetat, Acetylcellulose (Bd. II, S. 229). Erhitzen von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und viel geschmolzenem Chlorzink ergab ein Gemenge von Acetylderivaten, von denen die letzte Fraktion, unlöslich in heißem und kaltem Alkohol, aber löslich in Chloroform, 62,8% Essigsäure und $[\alpha]_D = -11°$ hatte. Aus den in heißem Alkohol sich lösenden Bestandteilen konnte bei einem Versuch ein schwerer als Cellobioseacetat lösliches Produkt mit 63,4% Essigsäure und $[\alpha]_D = -10°$, in einem anderen Falle, als nur der erste Auszug verarbeitet wurde, eine mit heißem Alkohol doppelt so leicht als Cellobioseacetat in Lösung gehende Substanz mit 65% Essigsäure isoliert werden, deren Eigenschaften sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht geändert hatten[7]).

Wurde bei normalen Acetylierungen nach Maquenne und Goodwin die Erhitzung des Reaktionsproduktes schon bei 90° unterbrochen, oder wurde die Menge der Schwefelsäure verringert, so ergaben sich in kaltem Alkohol ziemlich erheblich, in heißem noch viel leichter lösliche Acetate mit Essigsäuregehalten von 66,3—67,3% und Drehungen von $+11^1/_2$—18°. Durch Eingießen der Mutterlaugen dieser Produkte in Wasser, Auflösen des Niederschlages in Benzol und Fällen mit Petroläther wurden Substanzen mit $68^1/_2$% Essigsäure und $[\alpha]_D = +18°$ erhalten. Ebenso behandelt, gaben alkoholische Mutterlaugen normaler Acetylierungen Fällungen, die ebenfalls etwa +18° drehten, aber $70^1/_2$% Essigsäure enthielten[7]).

---

[1]) Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 242289 vom 15. Juli 1910 (2. Jan. 1912).

[2]) Charles Frederick Cross u. Edward John Bevan, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1450—1456 [1911].

[3]) Nitritfabrik Akt.-Ges. Köpenick b. Berlin, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 219 162 vom 20. Dez. 1907 (26. Febr. 1910); D. R. P. Kl. 12o, Nr. 219163 vom 20. Dez. 1907 (28. Febr. 1910).

[4]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 237 765 vom 9. Dez. 1909 (21. Sept. 1911).

[5]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 237 766 vom 9. Dez. 1909 (22. Sept. 1911).

[6]) Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Elberfeld, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 233 589 vom 21. Dez. 1909 (10. April 1911).

[7]) Wilhelm Schliemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 380 [1911].

Der Reaktionsverlauf der Acetylierung von Cellulose mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Bayer [1]) wurde in seinen einzelnen Phasen von Schwalbe [2]) aufgeklärt. Der Acetylierung geht immer eine Bildung von Hydrocellulose voraus. Unterbricht man die Acetylierung (20 g Baumwolle, 80 g Essigsäureanhydrid, 80 g Eisessig, 2 g Schwefelsäure) nach 5—10 Minuten durch Einrühren von Eiswasser, entfernt die unveränderte Baumwolle durch Abgießen und neutralisiert vor dem Eintauchen in siedende Fehlingsche Lösung vorsichtig oder trägt in eine mit der erforderlichen Menge Alkali versetzte Fehlingsche Lösung ein, so bewirken die im Filtrat enthaltenen Anfangsstufen der Acetylierung eine Abscheidung von Cuprooxyd. Die späteren Stufen der Acetylierung sind ohne Reduktionsvermögen. Das reduktionslose Zwischenprodukt tritt ebenfalls auf, wenn man Hydrocellulose unter den gleichen Bedingungen wie Cellulose acetyliert; es läßt sich analog nachweisen, wenn die Reaktion nach 5—10 Minuten durch Zusatz von Eiswasser unterbrochen wird. Die typische Hydrocellulose verschwindet also in gewissen Zwischenstadien der Acetylierung, um erst gegen Ende der Reaktion und in den Endprodukten wieder aufzutreten. Die bei Unterbrechung der Reaktion zurückbleibende Baumwolle zeigt ein niedrigeres Reduktionsvermögen als das Ausgangsprodukt. Ursache dieser Erscheinung ist, daß die Acetylierung der Hydrocellulose fast momentan verläuft, die Bildung der Hydrocellulose aber viel langsamer. Aus 10 g eines Gemisches von Cellulose und Hydrocellulose ist nach 14 Minuten langer Einwirkung eines Gemisches von 80 g Eisessig, 80 g Essigsäureanhydrid und 2 g Schwefelsäure die Hydrocellulose völlig verschwunden. Bei dem Verfahren von Lederer [3]) sind die zwei Phasen, Hydrocellulosebildung und Acetylierung, zeitlich getrennt, indem die Hydrolyse der Baumwollcellulose in einem schwefelsäurehaltigen Eisessig bei 60—70° vollzogen und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur Acetylierung durch Zugabe von Essigsäureanhydrid eingeleitet wird [2]).

Die Herstellung von Acetylverbindungen der Cellulose ist nicht eindeutig an eine bestimmte Reaktionstemperatur geknüpft, sondern kann bei jeder Reaktionstemperatur unterhalb des Kondensationspunktes des Essigsäureanhydrids und selbst darüber ausgeführt werden, wenn nur die Säuremenge, die als Katalysator wirkt, der Temperaturstufe entspricht [4]). Bei den in Betracht kommenden überaus geringen Säuremengen ($^2/_{10}$% Schwefelsäure bei aschefreien bzw. dem Aschegehalt entsprechend größeren Mengen bei aschehaltigen Cellulosesorten) spielt bereits das wechselnde Säurebindungsvermögen verschiedener Cellulosesorten eine entscheidende Rolle und muß bei der Bemessung der Säuren berücksichtigt werden. Dieses Säurebindungsvermögen stellt die Bindung der starken Säuren durch die in der Cellulose in wechselnder Menge enthaltenden Alkali- und Erdalkalisalze schwacher organischer Säuren dar, deren Menge durch die Alkalität der Asche gemessen werden kann. Für eine Reaktionstemperatur von 110—120°, bei der man die anzuwendende Säuremenge noch bequem bemessen kann, so daß ein gleichmäßiger Reaktionsverlauf bei jeder Operation gesichert ist, beträgt diese erforderliche Menge an Schwefelsäure das 2—3fache derjenigen Säuremengen, die zur Neutralisation der Asche erforderlich ist, mindestens aber etwa $^1/_{10}$% auf die Cellulose berechnet [4]).

Bei der Acetylierung in Gegenwart von Schwefelsäure sind die Estergemische aus Watte und aus Hydrocellulose nach 48stündiger Acetylierungsdauer bei gewöhnlicher Temperatur kaum voneinander verschieden.

Die Celluloseacetate, welche noch die Zusammensetzung des Cellulosetriacetats haben, aber sehr spröde Films liefern, sind in der Drehung nicht von den höchstmolekularen zähen Triacetaten zu unterscheiden, auch die in Chloroform löslichen Esteranteile aus Hydrocellulose besitzen fast die gleiche Drehung von —20,5—21°. Dagegen drehen die acetonlöslichen Anteile sowohl aus Watte wie aus Hydrocellulose erheblich niedriger, —17—18°. Die Acetate aus alkalisierter Cellulose drehen stärker als die aus Hydrocellulose, namentlich die acetonlöslichen Anteile [5]).

Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose sind schon nach 2 Stunden völlig verestert, Watte erst nach 20 Stunden. Aus Hydrocellulose entstehen schon nach 2 bzw. 5 Stunden

---

[1]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld, D. R. P. 159 524.

[2]) Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie 24, 1256—1260 [1911].

[3]) Lederer, D. R. P. 163 316.

[4]) Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 243 581 vom 26. August 1908 (16. Febr. 1912).

[5]) H. Ost u. T. Katayama, Zeitschr. f. angew. Chemie 25, 1467—1470 [1912].

ebensoviel acetonlösliche Ester wie aus Watte nach 65 Stunden. Die Ester aus alkalisierter Cellulose enthalten noch mehr Acetonlösliches als die Hydrocellulose[1]).

Wenn man Essigsäureanhydrid in Gegenwart von saurem Pyridinsulfat oder dessen Homologen oder Chinolinsulfat auf die Cellulose einwirken läßt, so erhält man Acetylcellulosen, die in Wasser, verdünntem Alkohol, verdünntem Aceton und in Glycerin löslich sind, dagegen unlöslich in reinem Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff[2]).

Die Veresterung zu homogenem Sirup mit Essigsäureanhydrid ist bei Zimmertemperatur mit Schwefelsäure bei Watte in etwa 20 Stunden, bei Hydrocellulose in 5 Stunden erreicht; mit Chlorzink sind bei 70° 20 bzw. 2 Stunden erforderlich. Während normale Cellulosetriacetate nur in Chloroform löslich sind, nimmt mit fortschreitender Hydrolyse die Löslichkeit in Aceton und schließlich in Alkohol zu. Bei der Acetylierung mit Chlorzink entstehen aus der stark hydrolysierten Hydrocellulose und aus den stark alkalisierten Produkten mehr acetonlösliche Körper als aus Watte: die Löslichkeit in Aceton nimmt bei allen 3 Cellulosearten mit der Acetylierungsdauer zu[3]).

Klein untersuchte höhere Acetate, die nach seiner Acetylierungsmethode (s. Cellobiose) mit weniger als 5% Schwefelsäure und Eisessig als Verdünnungsmittel erhalten wurden. Die Eigenschaften der Produkte ergeben sich aus folgender Tabelle[4]).

Nr.	Dauer	Säuremenge %	Rohausbeute %	$[\alpha]_D^{20}$: in Chloroform	Alkohollöslicher Teil %	Alkoholunlöslicher Teil: Essigsäuregehalt	Alkoholunlöslicher Teil: $[\alpha]_D^{20}$: in Chloroform	Alkoholunlöslicher Teil: Kupferzahl des wasserlöslichen Teils des Verseifungsproduktes	Alkoholunlöslicher Teil: Wasserlöslicher Teil des Verseifungsproduktes %	Alkohollöslicher Teil: Essigsäuregehalt	Alkohollöslicher Teil: $[\alpha]_D^{20}$: in Chloroform	Alkohollöslicher Teil: Wasserlöslicher Teil des Verseifungsproduktes %	Alkohollöslicher Teil: Kupferzahl desselben
1.	24 Std.	1,2	175	+	0	60,9	—22,7	4,8	Spuren	—	—	—	—
2.	7 Tge.	1,2	176	—16,8	4	62,1	—17,3	14,6	2—3	—	—	—	—
3.	4 Wch.	1,2	172	—11,4	22	62,9	—14,4	17,7	4	65,1	±0	85	52,2
4.	6 Wch.	2,5	179	+5,3	86	62,7	—12,8	—	6	65,8	+8,7	93	72,6

Sämtliche Acetate waren völlig löslich in Chloroform[4]).

Nach Jentgen[5]) entsteht primär eine Absorptionsverbindung, welche die Acetylierung bewirkt. Nach Schwalbe[6]) ist die Hydrloyse der Cellulose bei der Acetylierung ein primärer Vorgang.

Normale Celluloseacetate, nach dem D. R. P. 159 524 hergestellt, hatten 54,3—60,9% Essigsäure und $[\alpha]_D = -18-14°$[7]).

Ein Celluloseacetat, nach der Methode D. R. P. 159 524 dargestellt, gibt bei der Acetolyse nach Klein in Gegenwart von 20% Schwefelsäure 5% der Theorie an Cellobioseacetat. Cellulosedextrinacetate geben bei der Acetolyse keine Oktacelylcellobiose[4]).

Zur sauren Verseifung digeriert man etwa 1 g Ester mit 10 ccm 50 volumproz. Schwefelsäure, bringt nach 24 Stunden, wenn alles gelöst ist, mit Wasser auf 100—120 ccm und destilliert im Dampfstrom so, daß in einer Stunde 500—600 ccm Flüssigkeit übergehen und die Flüssigkeitsmenge in dem Destillationskolben etwa gleich bleibt Nach 3—4 Stunden ist alle Essigsäure übergegangen. Zur alkalischen Verseifung weicht man etwa 1 g Ester einige Zeit mit 20 ccm Alkohol auf und läßt nach Zusatz von 20 ccm wässeriger normaler Kalilauge 6—24 Stunden kalt stehen. Richtige Werte erhält man, wenn man nach 24 Stunden mit Schwefelsäure neutralisiert und dann mit 5 g Weinsäure die Essigsäure abdestilliert[1]).

---

[1]) H. Ost u. T. Katayama, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 1467—1470 [1912].
[2]) Conrad Claessen, Berlin, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 222 450 vom 8. Juli 1908 (24. Mai 1910).
[3]) H. Ost u. T. Katayama, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 1409—1415 [1912].
[4]) Friedrich Klein, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 1409—1415 [1912].
[5]) H. Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 11—12 [1910].
[6]) Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 12—13 [1910].
[7]) Wilhelm Schliemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 380 [1911].

Die Absorptionsspektren von Acetylcelluloselösungen sind kontinuierlich und zeigen im Ultraviolett eine mit der Konzentration wachsende Verkürzung[1]). Man kann als Lösungsmittel der Acetylcellulosen Ameisensäure für sich oder in Verbindung mit anderen Lösungsmitteln oder Zusätzen verwenden[2]). In Alkohol schwer lösliche Cellulosen werden in Gegenwart von Chlorzink oder Rhodansalzen in Alkohol aufgelöst. Bei Verwendung von Acetylcellulosen, die in Alkoholen allein bereits löslich sind, kann man durch Zusatz von Chlorzink oder Rhodansalzen ebenfalls eine günstige Wirkung erzielen, insofern als diese Salze verhindern, daß die in der Wärme hergestellten Lösungen beim Erkalten gelatinieren[3]).

Geschichtliche Notizen über die Celluloseacetate haben H. Ost[4]) und Eichengrün[5]) veröffentlicht.

Acetosulfocellulosen, Celluloseacetosulfate, Acetoschwefelsäureester der Cellulose (Bd. II, S. 230) können als $SO_4\begin{matrix}\diagup(X)_n\\ \diagdown H\end{matrix}$ formuliert werden, wobei X Celluloseacetat bezeichnet. Ist n groß, also der Gehalt an gebundener Schwefelsäure gering, so zeigen die Ester nur geringe Neigung zur Hydrolyse durch siedendes Wasser und liefern, obwohl sie selbst ausgesprochen sauer reagieren, neutrale wässerige Extrakte. Ester mit höherem Schwefelsäuregehalt zersetzen sich auch mit kaltem Wasser langsam, werden dabei allmählich kolloidal und sind bei 100° nicht ohne Verkohlung zu trocknen. Sie absorbieren aus verdünnten Lösungen der Salze schwacher Säuren (Carbonate, Acetate usw.) leicht Basen unter Bildung neutraler Salze, z. B. $SO_4\begin{matrix}\diagup(X)_n\\ \diagdown Ca/2\end{matrix}$, die gegen die verseifende Wirkung von alkoholischer Natronlauge völlig beständig sind; z. B. wird beim Kochen von Celluloseacetoschwefelsäureester mit alkoholischer Natronlauge die Essigsäure leicht abgespalten, während die gesamte Schwefelsäure mit der Cellulose verbunden bleibt und Natriumcellulosesulfat zurückbleibt[6]).

Celluloseacetonitrat. Aus Cellulosemononitrat mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Wasser und gelinder Erwärmung entsteht unter heftiger Reaktion ein Produkt: $C_{22}H_{31}O_{18}N$. Leicht löslich in Aceton, unvollständig löslich in Chloroform[7]).

Celluloseoxalsäureester[8]). Bildet sich bei längerer Einwirkung von wässerigen Oxalsäurelösungen auf Cellulose in geringen Mengen. Auch beim Erwärmen der Cellulose mit trockner Oxalsäure auf 95° entsteht neben viel Hydrocellulose der Ester. Die Verbindung reagiert sauer, ist gegen Hydrolyse durch Wasser ziemlich widerstandsfähig, wird aber in Form des mit Natronlauge oder Natriumacetatlösung entstehenden Natriumsalzes leicht aufgespalten. Der Ester und sein Natriumsalz haben starke Affinität zu basischen Farbstoffen; letztere werden auf der Faser in Form von Doppeloxalaten fixiert[8]).

Cellulosexanthogenat, Zellstoffviscose (Bd. II, S. 231). Nach Untersuchungen von Ost, Westhoff und Gessner[9]) entsteht nach dem Verfahren von Cross und Bevan ein primäres Xanthogenat C_6. Löst man das rohe Xanthogenat in Wasser und fällt mit Alkohol, so erhält man schon bei einmaliger Reinigung Produkte von sehr wechselnder Zusammensetzung. Aber bei ein und demselben Präparat verläuft die Hydrolyse bei wiederholtem Lösen und Fällen mit ähnlicher Regelmäßigkeit wie bei Stärkeviscose; sie geht nur weiter. Beim Reifen der rohen Zellstoffviscose nimmt die anfangs sehr große Zähflüssigkeit stark ab, steigt dann aber wieder an. Die anfängliche Abnahme der Viscosität, welche bei Viscosen aus jungen Alkalicellulosen am stärksten ist, rührt von der Einwirkung des Ätznatrons auf die Cellulose her, wie bei der Stärkeviscose. Das spätere Wiederansteigen der Viscosität hat seine Ursache wahrscheinlich in der allmählichen kolloidalen Abscheidung freier Cellulose. Ost, Westhoff und Gessner halten die Umwandlung des primären C_6-Xanthogenats in das C_{24}-Xanthogenat beim Reifen zunächst nur für eine hydrolytische Abspaltung von ONa- und OCS_2Na-Gruppen;

---

[1]) H. de Mosenthal, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **30**, 782—786 [1911].

[2]) Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- u. Acetatwerke, Sydowsaue. D. R. P. Kl. 29b, Nr. 237 718 vom 16. Okt. 1907 (9. Sept. 1911).

[3]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, D. R. P.Kl. 22h. Nr. 256 922 vom 3. Aug. 1911 (25. Febr. 1913).

[4]) H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 1304—1306 [1911]; **24**, 1307 [1911].

[5]) A. Eichengrün, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 1306—1307 [1911].

[6]) J. F. Briggs, Färber-Ztg. **24**, 73—76 [1913].

[7]) Jasper E. Crane u. Clarence M. Joyce, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **29**, 540—542 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 557.

[8]) J. F. Briggs, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **31**, 520—522 [1912].

[9]) H. Ost, F. Westhoff u. L. Gessner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **382**, 349 [1911].

außerdem findet unabhängig davon durch die Wirkung des Alkalis eine Verkleinerung des ursprünglichen Cellulosemoleküls statt, die mit der Bereitung der Natroncellulose beginnt und in der Viscose fortschreitet, und Ursache des Dünnerwerdens der Viscoselösung ist. Zuletzt erscheint ein Xanthogenat mit kleinerem Molekül und weniger ONa -und OCS_2Na-Gruppen (auf einen C_6-Rest) als das ursprüngliche.

Man taucht halbe Bogen aus Papiermasse in eine auf 40—50° erwärmte Lösung von Natronlauge (22—24 proz.); nach gehöriger Durchtränkung gießt man die Lauge ab, preßt gut aus, bringt die Papiermasse nach Abkühlung auf Zimmertemperatur in verschließbare Gefäße, und nachdem man sie mit Benzin-Schwefelkohlenstoff-Gemisch (20 : 1) übergossen hat, läßt man 3—8 Stunden lang stehen, bis die Natriumcellulose sichtbar in das Xanthogenat übergegangen ist; darauf zapft man die Flüssigkeit ab und gießt allmählich bis auf 40° erwärmtes Wasser hinzu, wobei die Viscose in Lösung geht[1]).

Die Reinigung der Rohprodukte kann durch Dialyse gegen Wasser oder Alkalilauge geschehen. Die Wirkung der Dialyse auf die Rohprodukte besteht darin, daß bei genügend langer Dauer der Rohviscose alle krystalloide Schwefelverbindungen entzogen werden. Ist reines Wasser zum Dialysieren verwendet worden, so erhält man eine wässerige Lösung von Natriumcellulosexanthogenat, welche auch frei ist von überschüssigem Alkali. Diese Lösung zeigt jedoch große Neigung zur Abscheidung der Celluloseverbindungen, weshalb man ihr zweckmäßig einen Zusatz von Natronlauge gibt, um sie haltbarer zu machen[2]).

Um pulverförmige, wasserlösliche und haltbare Alkalicellulosexanthogenate zu erhalten, wird das Rohxanthogenat ohne vorherigen Zusatz von Wasser mit Alkohol durchknetet, bis die Masse eine kleinkrümelige Beschaffenheit angenommen hat und beim Trocknen in Pulver zerfällt. Dem Alkohol kann etwas Säure (Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure) zugesetzt werden[3]). Bei der Oxydation von Cellulosexanthogenaten mit Kaliumpermanganat, Kaliummanganat erhält man in trockenem Zustande haltbare, in Alkalien, Ammoniak, ev. in Wasser, insbesondere beim Erwärmen lösliche Celluloseabkömmlinge[4]).

Färbt sich mit Methylenblau ziemlich intensiv blau, mit Rutheniumrot deutlich rosa an[5]).

Verbindungen mit Phenolen. Beim Zusammenbringen von Cellulose mit Phenolen in Gegenwart von Säuren beginnt langsam in der Kälte, rascher in der Wärme, eine Reaktion, die zunächst zu flüssigen, dann knetbaren plastischen Massen, endlich zu festen harzartigen Körpern führt. Diese Kondensationsprodukte werden wegen ihrer guten Eigenschaften technisch verwertet[6]).

Tunicin, Tunicatencellulose; Tiercellulose (Bd. II, S. 233).

Ist mit der Pflanzencellulose sehr nahe verwandt und vielleicht identisch[7]).

Darstellung: Frische Tunicatenmäntel von Phallusia mammilaris werden zunächst 2 Tage in 1 proz. Salzsäure eingelegt, dann mit warmem Wasser gewaschen und von den verschiedenen Verunreinigungen mechanisch möglichst befreit. Nach vollständigem Auswaschen werden die Mäntel in Alkohol eingelegt, nach 24 Stunden koliert unter 200 Atmosphären Druck ausgepreßt, wieder in Alkohol gelegt, das Auspressen unter 250 Atmosphären wiederholt und dann das Produkt bei 80—90° 3 Stunden lang getrocknet. Die fein zermahlene Masse (45 g) wird jetzt 2 Stunden mit 1 proz. Natronlauge (2,200 ccm) auf 90° erwärmt, dann ausgewaschen und nunmehr mit 2 proz. Schwefelsäure (2,200 ccm) 2 Stunden auf 90° erwärmt, vollständig durch Dekantieren ausgewaschen, dann mit Alkohol das Wasser verdrängt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute: 19 g[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Werden 6 g Tunicin mit 24 ccm Essigsäureanhydrid, denen 3,2 ccm konz. Schwefelsäure unter Kühlung zugegeben waren, acetyliert, so entsteht Oktaacetylcellobiose[7]). Ausbeute 18% der angewandten Tunicatencellulose.

---

[1]) A. Ssemenow, Journ. d. Russ. phys.-al.-chem. Gesellschaft **44**, 339—444 [1912].

[2]) Franz Becker, Dessau. D. R. P. Kl. 29b, Nr. 234 861 vom 16. Aug. 1910 (23. Mai 1911).

[3]) Sophie Lyncke geb. Kirchhoff, Berlin, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 237 261 vom 22. Sept. 1907 (2. Aug. 1911).

[4]) Leon Lilienfeld, Wien, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 228 836 vom 28. Okt. 1906 (24. Nov. 1910).

[5]) Francis J. — G. Beltzer, Moniteur scientifique [5] **1**, II, 633—641 [1911].

[6]) Gustav Mauthner, Lemberg, D. R. P. Kl. 12q. Nr. 247 181 vom 22. Sept. 1909 (21. Mai 1912).

[7]) Emil Abderhalden u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 59 [1911].

Lignocellulosen und Lignin (Holzsubstanz).

Lignocellulosen.

I. Typus Jute (Bd. II, S. 235).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist in trockenem Zustande gegen Ozon recht beständig, wird in Gegenwart von Wasser durch Ozon unter Bildung von Kohlensäure oxydiert, wobei die Faser sauer wird. Entfernt man die Säure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien, so entstehen Ameisensäure und Essigsäure neben nichtflüchtigen Säuren; die zurückbleibende Faser hat die Eigenschaften einer Oxycellulose mit hohem Gehalt an Furfurol, so daß mehr der Lignonkomplex als die α- und β-Cellulosegruppen angegriffen werden[1]).

Während Jutefaser sich mit Anilinsulfat tiefgelb, mit Phloroglucin und Wursterschem Reagens rot färbt, fallen diese Reaktionen nach dem Kochen mit Alkalien unter Druck und Bleichen weg, obwohl durch die Mäulesche Reaktion, die beträchtliche Chlorabsorption und nachfolgende Rotfärbung durch Natriumsulfit deutlich die Anwesenheit von Lignin angezeigt wird. Die letzteren Reaktionen treten wahrscheinlich mit der eigentlichen Lignocellulose ein, während die Phenole und Amine nur mit aldehydartigen Zersetzungsprodukten reagieren[2]).

Lignin, Holzsubstanz (Bd. II, S. 237).

Vorkommen:

Im Zuckerrohr[3]) 15%
Im Apfel (Pirus malus L.) neben 84% Wasser[4]) 0,4%

Die Herkunft der Methoxylgruppen in der organischen Substanz der Böden ist vor allem auf Entstehung aus Holz zurückzuführen[5]).

Physiologische Eigenschaften: Majmone[6]) untersuchte eingehend die Zersetzungsvorgänge des Holzes in der Erde und fand, daß wahrscheinlich den hauptsächlichsten Anteil daran die Hyphomyceten haben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Holzdestillation[7]). Buchen-, Fichtenholz, Stroh, Jute geben beim Erhitzen mit 1 proz. Schwefelsäure 1,7—2,8% Ameisensäure + Essigsäure, die durch Hydrolyse der Ligninstoffe entstanden sind[8]). Für die Gegenwart von Formyl- und Acetylgruppen in der Holzsubstanz spricht das Vorkommen von Ameisensäure und Essigsäure in den Sulfitcelluloseablaugen[9]).

Der chemische Verlauf des Kochprozesses bei der Herstellung von Sulfatcellulose besteht hauptsächlich darin, daß die gummiartigen Kohlenhydrate des Holzes in Saccharinsäuren umgewandelt werden, welche das Alkali neutralisieren, sowie darin, daß die hochmolekulare Ligninmoleküle sich in niedere spalten, die sich infolge des Vorhandenseins von 2 Hydroxylkomplexen, deren Menge durch die Verseifung von etwa $^1/_5$ des Ligninmethoxylkomplexes noch etwas vermehrt wird, in Alkali auflösen. Durch diese Verseifung bildet sich beim Kochen immer sowohl Methylalkohol in großer, als auch Methylmercaptan und Methylsulfid, beide in untergeordneter Menge. Bei unzureichender Alkalimenge steigt der Gehalt von Methylmercaptan, bei erhöhter Alkalimenge der Gehalt an Methylsulfid. Unter gleichen Verhältnissen gibt die Föhre etwa doppelt so viel Methylmercaptan wie die Fichte. Die Weizenhalme enthalten eine kleinere Menge Methoxyl und geben auch bei der Alkalikochung eine bedeutend

---

1) Mary Cunningham u. Charles Dorée, Journ. Chem. Soc. **101** 497—512 [1912].
2) Max Renker, Papier-Fabrikant 1910. Fest- u. Auslandsheft.
3) Browne, Journ. of Amer. Chem. Soc. **26**, 1221 [1904].
4) Browne jun., Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**, 869 [1901].
5) Edmund C. Shorey u. Elbert C. Lathrop, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 75—78 [1911].
6) Bartolo Majmone, Arch. di Farmacol. sperim. **8**, 221—240 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1074.
7) James Lawrence u. James C. Lawrence, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **30**, 728—730 [1911].
8) W. E. Cross u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **59**, 185—186 [1911].
9) M. König, Chem.-Ztg. **36**, 889—890 [1912].

kleinere Menge Methylmercaptan. Von Saccharinsäuren wurden in der Lauge nachgewiesen Meta- und Parasaccharinsäuren sowie eine Form der Isosaccharinsäure, die Klason und Segerfelt[1]) Sapinisosaccharinsäure nennen, welche die Hauptmenge ausmacht. Beim beendeten Kochen mit Lauge findet man etwa die Hälfte ihres Gehaltes an Schwefel organisch gebunden mit Lignin in der Schwarzlauge[1]).

Hydrolysen zwecks Gewinnung von Alkohol haben verschiedene Forscher unternommen[2]). Nach dem Verfahren von Cohoe[3]) wird das ligninhaltige Material zunächst mit überhitztem Dampf behandelt, bis der größte Teil der hierbei entstehenden Essigsäure ausgetrieben ist. Nach dem Abblasen der Essigsäure erfolgt erst die Hydrolyse mit einer flüchtigen Mineralsäure (Salzsäure) unter Druck[3]).

Beim Erhitzen von Sägespänen mit verdünnter Salzsäure verschiedener Konzentration ($^1/_2$—3%) in zugeschmolzenen Röhren auf 125—150° werden 25—29% vom Trockengewicht des Ausgangsmaterials an reduzierenden Körpern gebildet. Es ist unmöglich, die Ausbeute an reduzierenden Körpern höher zu steigern, da die hydrolytische Spaltung nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand stattfindet. Durch Wiederholung des Prozesses mit dem nichthydrolysierten Rückstand lassen sich weitere 15% reduzierenden Zuckers erhalten. Schweflige Säure wirkt bei Wiederholung der Hydrolyse nicht mehr in dem Maße auf den Rückstand ein; dagegen ist die Einwirkung von Salzsäure auf die Rückstände einer Hydrolyse mit schwefliger Säure ebenso stark wie nach einer erstmaligen Behandlung mit Salzsäure. Durch Vergärung der erhaltenen Zuckerlösung unter nicht forcierten Bedingungen wurden 75—80% der Theorie an Äthylalkohol gewonnen[4]).

Buchenholzspäne werden in trockenem Zustande von Ozon kaum angegriffen; in Gegenwart von Wasserdampf wird durch Ozon (1 Vol.-Prozent) eine schnelle Säurebildung hervorgerufen, deren Geschwindigkeit später auf etwa $^1/_{10}$ sinkt, während Kohlensäure in fast unverminderter Menge weiter entwickelt wird. Im ganzen werden etwa 40% des Holzes oxydiert oder wasserlöslich gemacht; bei der Behandlung mit Dampf gehen 2,6% als Essigsäure berechnet über; im Destillat lassen sich Essigsäure, Ameisensäure und eine andere reduzierende Säure nachweisen. Die nichtflüchtigen Säuren treten in 3—5 mal so großer Menge auf; daneben werden reduzierende Aldehyde und Ketone gebildet; Oxalsäure entsteht in geringer Menge, Phenole gar nicht. Das feste Produkt hat einen hohen Furfurolgehalt und enthält nur wenig Methoxyl. Die erhaltenen Resultate lassen sich durch die Formel von Cross und Bevan:

$$\begin{array}{l} \text{CO} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{O} \\ \text{HC}\langle\ \rangle\text{CH}\cdot[\text{CH}_2\cdot\text{CO}]_2\cdot\text{HC}\langle\ \rangle\text{CH}\text{———}\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\langle{}^{\text{OH}}_{\text{OH}} \\ \text{HC}\quad\text{CO} \qquad\qquad \text{CH}_3\cdot\text{HC}\quad\text{CH}\cdot\text{OCH}_3 \quad \diagdown\text{O}\diagup \qquad \beta\text{-}\overbrace{\text{Cellulose}}\text{-}\alpha \\ \text{CH}_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{CO} \end{array}$$

gut erklären[5]).

Ligninreaktionen (Bd. II, S. 244). Eine Zusammenstellung der charakteristischen Reaktionen des Lignins hat Renker[6]) veröffentlicht. Behandelt man die Schnitte zuerst eine Minute mit dem Chodatschen Reagens und dann eine halbe Minute mit Resoblau (s. bei Callose), so wird die Holzsubstanz gelb gefärbt[7]). Rutheniumrot (Rutheniumammoniakoxychlorid) $Ru_2(OH)_2Cl_4(NH_3)_7 + 3\,H_2O$ färbt frische oder in Alkohol konservierte Holzsubstanz nicht an, dagegen entsteht eine lebhafte Rosafärbung nach der Behandlung mit Alkalien oder Natriumhypochlorit[8]).

---

[1]) Peter Klason u. Bror Segerfelt, Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol. **4**, Nr. 6 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1616.

[2]) Johann Hugo Wallin, D. R. P. Kl. 6b, Nr. 246 708 vom 31. Juli 1908 (7. Mai 1912). — W. Kiby, Chem.-Ztg. **34**, 1077—1078 [1910]. — G. Foth, Zeitschr. f. Spiritusind. **33**, 589, 595 [1910]. — R. F. Ruttan, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **28**, 1290—1294 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1393.

[3]) Wallace Patten Cohoe, Toronto, D. R. P. Kl. 89i, Nr. 253 219 vom 22. Sept. 1910 (4. Nov. 1912).

[4]) Wallace Patten Cohoe, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **31**, 513—515 [1912].

[5]) Charles Dorée u. Mary Cunningham, Journ. Chem. Soc. **103**, 677—686 [1913].

[6]) Max Renker, Papier-Fabrikant 1910. Fest- u. Auslandsheft.

[7]) Tswett, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 503—505 [1911].

[8]) Francis J.-G. Beltzer, Moniteur scientifique [5] **1**, II, 633—641 [1911].

Suberin, Korksubstanz (Bd. II, S. 245).

Vorkommen: Die sogenannte Wurzelbaumwolle, ein faseriges Gewebe aus den Wurzeln von Fagara integrifolia, ist seiner Hauptmenge nach Korksubstanz[1]).

Bildung: Über die Bildung des Korkes bei Rosmarinus officinalis, Thymus vulgaris L., Lavandula vera D. C., Salvia officinalis, Marrubium vulgare L., Melissa officinalis L., Hyssopus officinalis L., Origanum majorana L. hat Delpy[2]) Untersuchungen angestellt.

Erhitzt man das Gemisch der rohen Korkfettsäuren 6 Stunden im Kohlensäurestrom auf 140°, so entsteht eine braune, elastische, durchsichtige, in indifferenten Mitteln unlösliche Masse, die in der Hitze nicht mehr erweicht, impermeabel für Gase ist und die eigentliche Korksubstanz repräsentiert. Rührt man in die geschmolzenen Fettsäuren das gleiche Gewicht Holzmehl und erhitzt im Luftbad längere Zeit auf 140—150°, so resultiert ein Gebilde, das in bezug auf Farbe, Elastizität und Verarbeitungsfähigkeit täuschend an Kork erinnert. An der Umwandlung der Korkfettsäuren in die unlösliche Form ist hauptsächlich die flüssige Suberinsäure beteiligt. Das durch Verseifung des mit Chloroform erschöpften Korks erhaltene Gemisch roher Fettsäuren gibt mit überschüssigem Glycerin bei 200° im Kohlensäurestrom die Glyceride, die für sich auf 180° erhitzt, dieselbe Umwandlung wie die freien Säuren erleiden. Durch Verseifung der künstlich erzeugten unlöslichen Produkte lassen sich die löslichen Fettsäuren regenerieren[3]).

Nach Schmidt[4]) ist die Korksubstanz ein unlösliches Gemenge von Anhydriden und Polymerisationsprodukten fester und flüssiger Fettsäuren mit Resten von Glycerinestern derselben Säuren. Gegen die Hypothese, daß die an sich glyceridfreie eigentliche Korksubstanz aus ursprünglich vorhanden gewesenen Glycerinestern der für den Kork charakteristischen Säuren entstanden sind, spricht vor allem, daß im Chloroformextrakt des Korkes Suberinsäure, die unter den Spaltprodukten der Menge nach weit überwiegt, nicht nachzuweisen ist. Ferner ist nicht bewiesen, daß die Phellonsäure als Glycerid in das Lösungsmittel eingegangen ist; sie könnte ebenso gut als freie Säure oder als das ebenfalls in Chloroform lösliche Anhydrid im Korkgewebe existiert haben[5]). Nach Zeisel[6]) hat v. Schmidt[3]) weder festzustellen vermocht, daß die charakteristischen Säuren der Korksubstanz im Chloroformextrakt des Korkes als Glyceride enthalten sind, noch einwandfrei bewiesen, daß die Glyceride dieser Säuren unmittelbar in die in Betracht kommenden unlöslichen und wenig löslichen Umwandlungsprodukte derselben Säuren überzugehen imstande sind. Nach Scurti und Tommasi[7]) müssen die Fettsäuren der Korksubstanz als Produkte der enzymatischen Oxydation des Cerins betrachtet werden. Das Cerin ist wieder nichts anderes als ein Wachsalkohol der dem Oleanol, Ligustrol bzw. Phyllirol analog ist.

Zusammensetzung. Aus 100 g Korkmehl erhielt Zemplén[8]):

Wasser	6,21 g	
Asche	4,12 g	
Alkoholischer Auszug	10,5 g	
Fettsäuren erhalten bei der kalten Verseifung mit alkoholischer Kalilauge	10,0 g	
Alkoholischer Auszug des Rückstandes	13,5 g	
Wässeriger Auszug des Rückstandes	14,0 g	Daraus erhältlich durch Hydrolyse mit Normalschwefelsäure 1,24 g Zucker auf d-Glucose gerechnet.

---

1) S. Kusano, Journ. of the College of Agric. Tokyo 4, 67—82 [1911].

2) Hedwig Delpy, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins 48, 213—215, 221—222, 229—231, 241, 249—251, 261—263, 275—277, 283—284, 291—293, 299—301, 309—310, 317—318, 325—326, 333—334, 341—344, 355—358, 365—366, 373—374, 381—383 [1910]; Chem. Centralbl. 1910, II, 1239.

3) M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie 31, 347—355 [1910].

4) M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie 31, 347—355 [1910]; Journ. f. prakt. Chemie [2] 84, 830—832 [1911].

5) S. Zeisel, Journ. f. prakt. Chemie [2] 84, 317—323 [1911].

6) S. Zeisel, Journ. f. prakt. Chemie [2] 85, 226—230 [1912].

7) F. Scurti, Annalo della Reale Stazione Chimico-Agraria Sperimentale di Roma. Serie II, Vol. VI [1912]. — F. Scurti u. G. Tommasi, Annali della Reale Stazione Chimico-Agraria Sperimentale di Roma. Serie II, Vol. VI [1912].

8) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie 85, 173—179 [1913].

Auszug mit 1,5 proz. Schwefelsäure	1,5 g	Zucker auf d-Glucose gerechnet.
Rückstand	24,5 g	Daraus erhältlich 4,17 g eines celluloseähnlichen, aber mit ihm nicht identischen Produktes.

Zemplén[1]) gewann aus der Korksubstanz nach den Isolierungsmethoden der Cellulose ein Produkt, das in seinen äußeren Eigenschaften und Löslichkeit an die Cellulose erinnert, jedoch bei der Acetolyse kein Cellobioseoktacetat liefert[1]).

Reaktionen der Korksubstanz (Bd. II, S. 247): Behandelt man dié Schnitte zuerst eine Minute mit dem Chodatschen Reagens und dann eine halbe Minute mit Resoblau (s. bei Callose), so wird die Korksubstanz gelb gefärbt[2]).

Phellonsäure (Bd. II, S. 249).

Nach Scurti und Tommasi[3]) besitzt die Säure die Zusammensetzung $C_{22}H_{44}O_3$ und ist identisch mit der α-Oxybehensäure von Fileti[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geht beim Erhitzen auf 180° unter Luftabschluß in eine braune, amorphe, unschmelzbare und in indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Masse über[5]).

Derivate: Phellonsäureanhydrid[2]) $C_{44}H_{82}O_5$. Aus Phellonsäure nach längerem Erhitzen auf 140° im Kohlensäurestrom. Harte, spröde, krystallinische, im Aussehen nicht von der Säure verschiedene Masse. Ziemlich löslich in siedendem Benzol, Eisessig und Pyridin. Wird durch wässerige Lauge nur schwierig verseift.

Suberinsäure (Bd. II, S. 250).

Scheint ungesättigt zu sein. Verwandelt sich beim Erhitzen ohne Wasserabspaltung unter Polymerisation in eine unlösliche, elastische, an eingetrocknetes Leinöl erinnernde Masse[5]).

Bestandteile der cutinisierten Zellmembranen.

Cutin (Bd. II, S. 252).

Vorkommen:

Agrostis vulgaris[6])	in voller Blüte	1,10%
Alopecurus pratensis	„ „ „	1,21%
Avena elatior	„ „ „	1,13%
Bromus erectus	„ „ „	0,95%
Dactylus glomeratus	„ „ „	1,02%
Festuca elatior	„ „ „	0,98%
Holcus lanatus	„ „ „	0,95%
Lolium italicum[6])	„ „ „	0,93%

Physikalische und chemische Eigenschaften: Behandelt man die Schnitte zuerst eine Minute mit dem Chodatschen Reagens und dann eine halbe Minute mit Resoblau (s. bei Callose), so werden Cutin, Korksubstanz und Holzsubstanz gelb gefärbt[7]). Rutheniumrot färbt Cutin an[8]). Zur Färbung von Cutin empfhielt Fischer[9]) Carbolfuchsin.

[1]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 173—179 [1913].
[2]) Tswett, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 503—505 [1911].
[3]) F. Scurti u. G. Tommasi, Annali della Reale Stazione Chimico-Agraria Sperimentale dia Roma. Serie II. Vol. VI (1912).
[4]) Fileti, Gazzetta chimica ital. **1897**, II, 298.
[5]) M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **31**, 347—355 [1910].
[6]) B. Isbecque, Annales de Gembloux 1911; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1351.
[7]) Tswett, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 503—505 [1911].
[8]) Francis J.-G. Beltzer, Moniteur scientifique [5] **1**, II, 633—641 [1911].
[9]) Hugo Fischer, Zeitschr. f. wissensch. Mikr. **29**, 63—66 [1913].

Glykogen (Bd. II, S. 254).

Von

Géza Zemplén-Budapest.

Vorkommen: In der Leber der Muschel Schizotherus Nutallii: 8%[1]). In den Cephalopoden und Aplysien befinden sich große Mengen Glykogen[2]). In Carcinus maenas sind nicht unbedeutende Mengen Glykogen[3]). In Tunicaten befinden sich neben Tunicatencellulose reichliche Mengen Glykogen[4]).

Viscosin ist anzusehen als ein Gemenge von Glykogen und einer stickstoffhaltigen Substanz, die bei der Hydrolyse einen Purinkörper, wahrscheinlich Xanthin, liefert[11]). In lufttrockenem Boletus edulis 5%[5]).

In mehreren Phanerogamen: Orchis Morio L., Bletia hyacinthina Ait., Billbergia nutans Wendl. und Pitcairnia xanthocalyx Mast. soll Glykogen vorkommen. Der Pflanzenschleim der Knollen von Orchis verhält sich wie Glykogen. Zwischen Glykogen und Calciumoxalat bestehen offenbar Beziehungen, da sich das Glykogen konstant in den Zellen bildet, in denen später das Calciumoxalat erscheint[6]).

Darstellung. Aus Hefe: Zerriebene Hefe wird mit Wasser ausgekocht, der wässerige Extrakt mit Alkohol gefällt und der Niederschlag 2 Stunden mit 60proz. Kalilauge erhitzt. Man fällt jetzt wieder mit Alkohol, wäscht mit wässerig-alkoholischer Kalilauge, neutralisiert die wässerige Lösung des Niederschlages mit Essigsäure und reinigt das Glykogen durch wiederholtes Umfällen aus Wasser durch Alkohol[7]).

Nachweis: Bei dem mikrochemischen Nachweis mit Jodlösung kann ein Glykogengehalt von mehreren Prozent unentdeckt bleiben. Wiederholtes Gefrieren und Wiederauftauenlassen gestattet jedoch auch in diesen Fällen den histologischen Nachweis des Glykogens[8]), wenn man die Methode wie folgt ausführt[9]): Aufbringen eines großen Tropfens Wasser oder oft besser Wasser, das bis zu 20% Alkohol enthält, neben den auf den Objektträger gelegten Schnitt (Celloidinschnitt oder Gefriermikrotomschnitt); Bewegen eines mit der Pinzette (nicht aus Metall) zu fassenden Ferricyankaliumkrystalls in diesem Tropfen bis zur Gelbfärbung; Einlegen einiger KJ-Kryställchen in den Tropfen, dann sofort durch Neigen des Objektträgers die Flüssigkeit des Tropfens über das Präparat fließen lassen; Prüfen des Erfolges unter dem Mikroskop (zunächst ohne Deckglas); möglichst vollständiges Absaugen der Flüssigkeit mit Fließpapier; Einschließen in Lävulosesirup oder Achroodextrinsirup[9]).

Nach Blanc[10]) ist der Nachweis von Glykogen in Wurstwaren in Gegenwart von 0,5 bis 1% Stärke unmöglich.

Mit Resorcinfuchsin und Kresofuchsin bzw. Rosanilinhydrochlorid nach Vastarini färbt sich Glykogen scharf und stark; die roten Granula und Schollen heben sich von dem

---

[1]) Alonzo Englebert Taylor, Journ. of Biol. Chemistry **5**, 315—317 [1908]; Chem. Centralblatt **1909**, I, 566.

[2]) E. Starkenstein u. M. Henze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 417—424 [1912].

[3]) E. Graf von Schönborn, Zeitschr. f. Biol. **55**, 70—82 [1910].

[4]) E. Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **27**, 53—60 [1910].

[5]) Camille Reuter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 167—245 [1912].

[6]) Joannes Politis, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **20**, II, 431—439 [1911].

[7]) Arthur Harden u. William John Young, Journ. Chem. Soc. **101**, 1928—1930 [1912].

[8]) Max Bleibtreu, Archiv f. d. ges. Physiol. **127**, 118—124 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1198.

[9]) Kan Kato, Archiv f. d. ges. Physiol. **127**, 125—142 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1199.

[10]) G. Blanc, Annales des Falsifications **4**, 1—3 [1911].

fast ungefärbten Grund deutlich ab, und die Präparate sind sehr haltbar[1]). Durch ammoniumoxyferrigallussaures Ammonium[2]) kann Glykogen einfach, zuverlässig und haltbar angefärbt werden. Auch mit Ammoniumcarminat läßt sich Glykogen scharf färben, doch ist die Färbung für die Praxis nicht kräftig genug. Ähnliche Effekte wie Carminsäure liefern Hämatoxylin und Brasilin, ferner Gallein[1]).

Bei dem mikroskopischen Nachweis bewähren sich für Vorfärbungen besonders Hämalaun und Delafieldsches Hämatoxylin, als Nachfärbung Bleu de Lyon[3]).

Zur alkoholischen Fixierung für mikroskopische Darstellung eignet sich folgende Lösung: 1 proz. Chromsäurelösung in 84 proz. Alkohol: 15,0 ccm, 2 proz. Osmiumsäurelösung: 4,0 ccm, Eisessig: 1,0 ccm oder folgende Mischung: Konz. Sublimatlösung: 20,0 ccm, 2 proz. Osmiumsäurelösung: 20,0 ccm, Eisessig: 10,0 ccm, abs. Alkohol: 50,0 ccm. Da bei alkoholischer Fixierung manche Objekte zu stark erhärten, so nimmt man in diesem Falle folgende Mischung: Trichlormilchsäure in Substanz: 9,0 g, 2 proz. Osmiumsäurelösung: 24,0 ccm, Eisessig: 9,0 ccm, Wasser: 58,0 ccm[3]).

Bestimmung (Bd. II, S. 258): Den Einfluß der Zeit des Erhitzens mit starker Kalilauge auf die quantitative Bestimmung haben Schöndorff, Junkersdorf und Hessen verfolgt[4]). Der Fehlbetrag an Glykogen beruht bei Anwendung von verdünnter Kalilauge darauf, daß das Glykogen aus den Eiweißgerinnseln nicht ausreichend ausgezogen werden kann[5]). Bei der Pflügerschen Methode wird durch Benutzung von Kaliumhydroxyd das immer vorhandene Eisen, als Eisenhydroxyd gefällt; da dieses bedeutende Glykogenmengen ad sorbieren kann (es genügen 0,0786 g Eisen, um 0,1 g Glykogen an sich zu reißen), so sind Bestimmungen unter Vernachlässigung dieses Momentes bis zu 50% fehlerhaft. Es ist daher bei allen Glykogenbestimmungen auch der in Kaliumhydroxyd unlösliche Teil in Salzsäure zu lösen und das in ihm etwa vorhandene Glykogen zu bestimmen[6]).

Das von Bierry und Z. Gruzewska ausgearbeitete Verfahren besteht darin, die Leber in 35 proz. Kalilauge löslich zu machen, die Flüssigkeit darauf 30 Minuten im Autoklaven auf 120° zu erhitzen, nach dem Erkalten zu neutralisieren, nach Zusatz von Salzsäure von neuem 30 Minuten auf 120° zu erhitzen und sodann die gebildete Glucose nach Bertrand zu bestimmen, nachdem man die neutralisierte Flüssigkeit zuvor durch Mercurinitrat von den Proteinstoffen befreit hat. Das Erhitzen der alkalischen Lösung hat den Zweck, alle reduzierenden oder bei saurer Hydrolyse reduzierend wirkenden Substanzen, mit Ausnahme des Glykogens, zu zerstören. Die nach diesem Verfahren erhaltene Glykogenmenge ist stets höher als die bei Anwendung der Pflügerschen Methode resultierenden Werte[7]).

Rosenfeld empfiehlt bei der Bestimmung des Glykogens nach der Külzschen Methode eine Vorbehandlung mit kochendem Alkohol[8]).

Trowbridge und Francis[9]) finden, daß die gravimetrische Bestimmung des Glykogens annähernd die gleichen Resultate gibt wie das hydrolytische Verfahren mit nachfolgender Titrierung des gebildeten Zuckers mit Fehlingscher Lösung. Die Länge der Zeit, die nach dem Füttern verstreicht, bevor das Tier geschlachtet wird, scheint bei der Bestimmung des in den Organen und Muskeln aufgespeicherten Glykogens berücksichtigt werden zu müssen; wenn weitere Untersuchungen es bestätigen, daß das Glykogen dabei rasch hydrolytisch verändert wird, so erscheint die Glykogenbestimmung zur Unterscheidung von Pferde- und Rindfleisch als wertlos.

Bestimmung in Schildkrötenleber[10]). Trennung von Glykogen und Stärke[11]).

---

[1]) P. Mayer, Zeitschr. f. wissensch. Mikr. **26**, 513—522 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1992.

[2]) Silbermann, Ozorovitz, Buletin Societ. de Stiinte din Bucuresti **17**, 43 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1024.

[3]) Fr. Zieglwallner, Zeitschr. f. wissensch. Mikr. **28**, 152—157 [1911].

[4]) Bernhard Schöndorff, Peter Junkersdorf u. Victor Hessen, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 578—581 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1043.

[5]) Bernhard Schöndorff, Peter Junkersdorf u. Georg Francke, Archiv f. d. ges. Physiol. **127**, 274—279 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1439.

[6]) Emil Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **27**, 53—60 [1910].

[7]) H. Bierry u. Z. Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1559—1561 [1912].

[8]) Georg Rosenfeld, Biochem. Zeitschr. **42**, 403—411 [1912].

[9]) P. T. Trowbridge u. C. K. Francis, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 21—24 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 43.

[10]) Ed. Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **131**, 314—316 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1057.

[11]) Maurice Piettre, Annales de chim. analyt. appl. **14**, 206—207 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 562.

Physiologische Eigenschaften: Bruschi stellte fest, daß die Bildung von Glykogen eine Funktion der lebenden Zelle ist. Wird das Wachstum aufgehoben, so hört die Bildung sofort auf; wird das Wachstum nur gehemmt, so tritt mit Überwindung der Hemmung auch wieder Bildung von Glykogen ein [1]). Glykogen kann in normalen oder unnormalen Hefezellen vorkommen. Glykogen wird auch in reinem Zuckerwasser und bei unzureichender Ernährung aufgespeichert. Hefegifte wie anorganische Ammoniumsalze und Peptone verhindern die Bildung von Glykogen. Eiweißreiche Hefezellen enthalten meist wenig oder kein Glykogen [2]).

Eingedeckte Schnecken erhalten im Winterschlaf während der Monate Dezember, Januar, Februar, März ihren Glykogengehalt konstant, durchschnittlich 1,8% in der feuchten Substanz und etwa 9% in der Trockensubstanz, die im Durchschnitt 20% beträgt. Die Leber enthält ungefähr dieselbe Menge Glykogen. Beim durch hohe Temperatur und Feuchtigkeit bewirkten vorzeitigen Auskriechen der Schnecken sinkt während des Auskriechens der Glykogengehalt ein wenig (6,6—7,2%); beim längeren Aufenthalt in feuchter Wärme nimmt das Glykogen langsam ab; aber noch nach 14 Tagen ist der Glykogengehalt der Trockensubstanz 2,9%; in der feuchten Substanz 0,4%. Gegen Ende März, wenn die Schnecken anfangen, normalerweise auszukriechen, ist der Glykogengehalt auf 1,089% in der feuchten Substanz bzw. 5,321% in der Trockensubstanz gesunken. Nachher sinkt der Glykogengehalt mehr und mehr und beträgt im April ohne Fütterung 0,41—0,32% bzw. 2,61—1,82%. Auch bei Fütterung mit Salatblättern während eines Monats, bis Ende Mai, bleibt der Glykogengehalt niedrig (0,288% bzw. 2,003%). In den beiden letzten Monaten enthält die Leber 2,75 und 2,59%, also etwas mehr Glykogen als der Körper (1,6 und 1,84%) [3]).

Der Gehalt an Gesamtglykogen im Körper der Frösche im Herbst, zu einer Zeit, wo die Nahrung schon sehr spärlich ist, erreicht das Maximum (im Mittel 1,2401%). Der Gesamtgehalt an Glykogen nimmt auch während der Wintermonate nur wenig ab, erst bei herannahender Laichzeit zeigt sich eine stärkere Abnahme. Das Leberglykogen erreicht sein Maximum ebenfalls in den Monaten Oktober und November; zu dieser Zeit ist nicht viel weniger als die Hälfte des Gesamtglykogens in der Leber vorhanden. Vom September bis zur Laichzeit nimmt der Gehalt der Tiere an Eierstockglykogen zu, während gleichzeitig das Gesamtglykogen und das Leberglykogen abnehmen. Mehr als die Hälfte des Gesamtglykogens wird bei der Laichung den Eiern mitgegeben [4]).

Versuche an Rana fusca konnten ebenfalls den hohen Glykogengehalt im Eierstock der Frühjahrsfrösche bei kleinem Glykogengehalt der Leber feststellen. Die absolute Menge des Leberglykogens ist bei den Männchen sehr viel größer als bei den Weibchen. Bei Rana esculenta sind die Verhältnisse ganz ähnlich [5]).

Das Gesamtglykogen im Eierstock der Rana fusca nimmt von der Laichzeit an ab und erreicht im Juni sein Minimum; von da ab steigt es wieder stark an, um im September bis Oktober durch den charakteristischen, sehr starken Herbstanstieg sein Jahresmaximum zu erreichen. Beim Leberglykogen wechseln während des Sommers Zeiten steigenden und abnehmenden Glykogengehaltes miteinander ab; von September bis Oktober erfolgt gleichzeitig mit dem großen Anstieg des Gesamtglykogens auch ein solcher des Leberglykogens. Wichtig ist die stetige Zunahme des Eierstockglykogens bei gleichzeitiger stetiger Abnahme des Leberglykogens vom Oktoberversuch an bis zur Laichzeit. Daß den Eiern des Frosches vom mütterlichen Organismus sehr große Mengen stickstofffreien Materials als Glykogen mit auf den Weg gegeben werden, weist darauf hin, daß dieses eine bedeutungsvolle Rolle für die Ernährung des Embryos zu spielen berufen ist [6]).

Glykogen war in der Leber des Hühnchens schon am 20. Bebrütungstage nachzuweisen. Die Leber wurde, wenn dem frisch ausgebrüteten Tier keine Nahrung verabreicht wurde, innerhalb von 24 Stunden glykogenfrei; wurden die Hühnchen alsdann mit stärkehaltigem Material gefüttert, so trat nach 2 Tagen wieder Glykogen in der Leber auf [7]).

---

[1]) Diana Bruschi, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **21**, I, 54—60 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 844.

[2]) W. Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **33**, 242—249 [1910]; Wochenschr. f. Brauerei **27**, 265—268 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 402.

[3]) Bernhard Schöndorff, Archiv f. d. ges. Physiol. **146**, 151—154 [1912].

[4]) Kan Kato, Archiv f. d. ges. Physiol. **132**, 545—579 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 236.

[5]) Max Bleibtreu, Archiv f. d. ges. Physiol. **132**, 580—590 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 236.

[6]) Max Bleibtreu, Archiv f. d. ges. Physiol. **141**, 328—342 [1911].

[7]) T. P. Shaw, Amer. Journ. of Physiol. **31**, 439—446 [1913].

Die Glykogenmengen der Leber von Kaninchen und Hunden variierten in verschiedenen Teilen ein und derselben Leber um höchstens 6%; doch waren die Differenzen größer, wenn das Tier vor dem Tode längere Zeit in Ätheranästhesie gelegen, oder wenn man die Leber nach dem Tode des Tieres längere Zeit in situ gelassen hatte. Die Differenzen wurden dagegen nicht wesentlich beeinflußt dadurch, daß man den Tieren vor ihrem Tode eine kohlenhydratreiche Nahrung verabreichte. In einem mit Äther anästhetisch gemachten Tiere verschwindet das Glykogen aus der Leber sehr rasch, und zwar aus den verschiedenen Leberlappen mit ungleicher Geschwindigkeit. Die nach dem Tode eingetretene Glykogenolyse ist 20 Minuten nach dem Tode bereits deutlich nachzuweisen; sie verläuft mehrere Stunden gleichmäßig fort, und schreitet in der intakten Leber viel rascher als in der abgeschnittenen vor. In einer ausgeschnittenen Leber verläuft die Glykogenolyse rascher, wenn die Leber mit Blut in Berührung, als wenn sie blutfrei ist[1]).

Der Glykogengehalt im Muskel und in der Leber des Rindes schwankt zwischen 0,1 und 0,7 bzw. 0,2 und 3,8%. Hungertod oder hochgradige Schwäche haben nicht die gänzliche Entfernung des Glykogens aus Muskel und Leber zur Folge. Das Glykogen nimmt in Leber und Muskel des Rindes langsam ab, verschwindet aber nicht völlig, wenn diese über 2 Wochen lang bei 6,5° aufbewahrt werden. Glykogen kann sogar vorhanden sein, wenn die Leber schon nicht mehr als Nahrungsmittel dienen kann. Das Glykogen ist im Pferdefleisch ähnlich wie im Rindfleisch einer enzymatischen Hydrolyse unterworfen. Wird das Fleisch Temperaturen von etwa 20—25° ausgesetzt, so nimmt die Menge des Glykogens langsam ab. Auf Grund des Glykogengehaltes läßt sich Rindfleisch von Pferdefleisch weder mit absoluter, noch mit annähernder Sicherheit unterscheiden[2]). Es scheint möglich, daß je älter das Tier, um so größer die Neigung ist Glykogen aufzuspeichern; alle drei Jahre oder darüber alte Rinder weisen mehr als 1% Glykogen in der Leber auf. Der Zustand (Wohlbeleibtheit) des Tieres kann die Aufspeicherung von Glykogen beeinflussen; die erhaltenen Resultate sind aber etwas widersprechend[3]).

Sowohl lebende als durch Toluol abgetötete Hefezellen binden sehr schnell Zucker, auch ohne Gärung. Bei dieser Adsorption wird Wärme gebunden. Diese Erscheinung beruht auf einer fermentativen Glykogenbildung, und in der Tat ist die bei der Glykogensynthese erfolgende Wärmebindung von der gleichen Größenordnung, wie die beim Mischen von Hefe und Glucose auftretende thermische Veränderung[4]).

Nach Schöndorff und Grebe[5]) ist die Bildung von Glykogen aus Formaldehyd in der überlebenden Schildkrötenleber nicht bewiesen. Grube[6]) findet das Problem der Glykogenbildung aus Formaldehyd ebenfalls einer weiteren Prüfung bedürftig.

Nach Verfütterung von Glucose, Galaktose, Mannose, Lactose, Ölstearin, und Glycerinsäure tritt im Körper der Weinbergschnecke (Helix pomatia) Glykogen auf. Palmitinsäure ist gar nicht oder nur ganz wenig glykogenbildend[7]). Bildet sich bei den Versuchen am Grubeschen Herz-Leber-Präparat der Schildkröte unter dem Einfluß von Glycerinaldehyd. Die Bildung des Glykogens erfolgt unter Verbrauch von Sauerstoff[8]).

Orale Glucosezufuhr bewirkt mehr Glykogen (bis 22% der eingeführten Glucosemenge) als die intravenös zugeführte (bis 15%), und erstere ist noch nach 16 Stunden reichlich vorhanden, während letztere schon nach 10 Stunden bis auf geringe Mengen zurückgegangen ist[9]). Die Untersuchungen von Murschhauser[10]) beweisen eine neue Bildung des Glykogens in der Leber aus Glucose, Fructose und Rohrzucker. Auch Milchzucker und Galaktose sind Glykogenbildner, wenn auch in geringerem Maße als die übrigen Zuckerarten. Die Gesamtglykogenmenge der Leber 16 Stunden nach der Fütterung ist bei fast allen Zuckerarten wesent-

---

[1]) J. J. R. Macleod u. F. Bubanović, Amer. Journ. of Physiol. **27**, 341 [1911].

[2]) P. F. Trowbridge u. C. K. Francis, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 215—216 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1153.

[3]) P. T. Trowbridge u. C. K. Francis, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 21—24 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 43.

[4]) Max Rubner, Sitzungsberichte der kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin **1913**, 232—241.

[5]) Bernhard Schöndorff u. Friedrich Grebe, Archiv f. d. ges. Physiol. **138**, 525—537 [1911].

[6]) Karl Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 428—434 [1911].

[7]) H. Erha[illegible] u. F. Zieglwallner, Zeitschr. f. Biol. **58**, 541—557 [1912].

[8]) J. Parnas, Centralbl. f. Physiol. **26**, 671—672 [1912].

[9]) Georg [illegible]enfeld, Biochem. Zeitschr. **42**, 403—411 [1912].

[10]) Hans Murschhauser, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 255 [1911].

lich höher als 8 Stunden nach derselben [1]). Ureidoglucose (Glucoseureid) ist der Glykogenbildung fähig [2]). Glykosamin ist bei Huhn nicht imstande den Glykogengehalt der Leber und Muskeln zu erhöhen. Während durch Hungern glykogenfrei gemachte Hefe in 1 proz. Glucoselösung sofort alkoholische Gärung bewirkt und Glykogen bildet, zeigt sich in 1 proz. Lösung von Glykosamin oder Isoglucosamin weder eine Gasentwicklung, noch eine Bildung von Glykogen [3]). Brenztraubensäure, als Kalium oder Natriumsalz an Kaninchen subcutan injiziert, erwies sich als Glykogenbildner [4]).

An phloridzinvergifteten, mit Kohlenhydratnahrung gefütterten Kaninchen verabreichte Acetonkörper (Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure) vermögen die Zuckerausscheidung im Harn zu steigern. Trotz aller Unregelmäßigkeit der Zuckerkurven hebt sich diese Steigerung in allen Versuchen deutlich aus. Eine ungezwungene Erklärung dieser Tatsache ist vielleicht, daß Acetonkörper zu einem Kohlenhydrat — eventuell Glykogen — synthetisiert sind und sie dadurch wieder zur Steigerung der Zuckerausscheidung beitragen [5]).

Beim Hunde läßt sich durch intravenöse Injektion von Zuckerlösungen ein reichlicher Glykogenansatz in der Leber erzielen. Der Versuch gelingt nur, wenn jeder cerebrale Reiz ferngehalten wird, entweder durch Narkose (Opium) oder durch Unterbrechung der zentrifugalen, zur Leber führenden Bahnen. Der Verdauungszustand des Tieres ist nicht wesentlich. Die Zufuhr des Zuckers durch Pfortaderäste ist günstiger als durch Körpervenen. Der Zusatz von Pankreasextrakten, besonders aus funktionierendem Pankreas, zu Zuckerlösungen ergibt besonders reichliche Glykogenbildung [6]).

Die Versuche von Rosenfeld [7]) zeigen, daß aus den Eiweißkörpern des Fleisches Glykogen entsteht; auch die Glykogenbildung aus Casein ist unverkennbar. Die Menge des gebildeten Glykogens entspricht aber nicht im entferntesten den großen Mengen der Zufuhr [7]).

Verschiedene Faktoren können die Umwandelbarkeit des Zuckers in Glykogen beeinflussen. Solche sind: Artspezifische Differenzen, Geschwindigkeit der Resorption, verschiedener physiologischer Zustand des Organismus und der einzelnen Organe (Leber, Nieren, Muskeln, Magen) und der Umgebung [8]).

Die Bestimmung des Glykogens (nach Pflüger) ergab an drei zu verschiedenen Zeiten dem Teich entnommenen Proben Froschlaich (auf Trockensubstanz bezogen) folgende Werte: 4,085%, 2,213%, 1,287%. Gewogene Mengen frischen Laiches (100 g) in Lösungen (1% im Teichwasser) von Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker und Glycerin gebracht und auf Glykogen untersucht, zeigten, daß durch Zuführung von Rohrzucker, Traubenzucker und Milchzucker eine ganz erhebliche Vermehrung des Glykogens stattfindet. Der Höchstgehalt ist im Traubenzuckerlaich festzustellen; das Glykogen der Glycerinlösung weicht um ein weniges von dem des Kontrollversuches ab [9]). Aus den Versuchen von Neubauer [10]) ergibt sich, daß das Verhalten des Glykogenbildungsvermögens der Leber gegenüber Glucose einer- und Lävulose andererseits nicht für den Diabetes spezifisch ist. Auch der bei P-Vergiftung auftretende Glykogenschwund betrifft bloß das aus Glucose gebildete Glykogen. Nach Lävulose- bzw. Saccharosefütterung findet sich reichlich Glykogen in der Leber. Ebenso wie beim Diabetes ist die Befähigung zur Glykogenbildung aus Lävulose auch bei P-Vergiftungen vorübergehend. Durch gleichzeitig ausgeführte Fettbestimmungen und Glykogenbestimmungen der Leber ergibt sich ein Gegensatz in der Höhe des Fett- und Glykogengehaltes der Leber. Er tritt besonders klar zutage bei den Versuchen am Karenz-, Dextrose- und Olivenöltier. Weniger scharf ist dieser Antagonismus bei den Saccharosetieren. Bei den Lävulosetieren konnte kein bestimmtes erhältnis zwischen Glykogen- und Fettgehalt erschlossen werden [10]).

---

[1]) Hans Murschhanser, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 255 [1911].
[2]) Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. **17**, 145—155 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1899.
[3]) F. Rogozinski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 211—213 [1911].
[4]) Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. **40**, 441—454 [1912].
[5]) H. Chr. Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 176—191 [1911].
[6]) Ernst Freund u. Hugo Popper, Biochem. Zeitschr. **41**, 56—70 [1912].
[7]) Georg Rosenfeld, Biochem. Zeitschr. **42**, 403—411 [1912].
[8]) Giovanni Battista Zanda, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 277—282 [1912].
[9]) E. Haeusel, Biochem. Zeitschr. **12**, 138—142 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 956.
[10]) E. Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 174—185 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1767.

Über die Rolle des Dünndarmes bei der Glykogenbildung haben Croftan[1]) und Pflüger[2]) Untersuchungen angestellt.

Während des Chrysalidenstadiums erfährt der Gehalt der Puppen an Glykogen eine deutliche Abnahme. In diesem Stadium scheint auch der Fettvorrat mehr oder weniger angegriffen zu werden. Es ist somit erwiesen, daß ein Gegensatz zu den Angaben von Couvreur keine Umwandlung von Fett in Glykogen bei der Seidenraupe zur Zeit des Verpuppens erfolgt[3]). Praktisch so gut wie glykogenfreie Leber des Kalt- und Warmblüters (Frosch, Kaninchen) besitzt die Fähigkeit, unter passenden Bedingungen postmortal Zucker zu bilden[4]).

Vergleichende Untersuchungen der Placenta vom Schaf zeigten, daß das geringe Vorkommen von Glykogen mit dem äußerst geringen Gehalt an glykogenspaltendem Ferment zusammenfällt. Bei den Kaninchen wurde der Glykogenvorrat durch kohlenhydratreiche Fütterung der Muttertiere nicht erhöht. Ebensowenig beeinflußt eine solche Fütterung den Glykogengehalt der Leber zu irgendeiner Zeit der Trächtigkeitsperiode. Die Placenta gibt nur schwer den Glykogenvorrat an dem mütterlichen Organismus ab, wenn letzterer den Vorrat in der Leber, z. B. durch Phloridzininjektionen, verloren hat. Ein ausgesprochener Parallelismus zwischen dem Wachstum des Foetus und dessen Glykogengehalt läßt sich nachweisen[5]). Bei hochgradig vermindertem Glykogenvorrat kann die Zufuhr von Nahrungsfett schon in mäßigen Mengen im gesunden Organismus eine Acidosis verursachen, welche derjenigen im schweren Diabetes gleichkommt[6]).

Das Glykogen verschwindet bei den Krebsen (Carcinus maenas) auch bei lange (bis 25 Tage) dauerndem Hunger nicht; es nimmt anfangs schnell, später langsam ab. Durch Fütterung mit Fischfleisch und Glucoseinjektionen kann eine reichliche Ablagerung von Glykogen (bis 2,7% des Körpergewichtes) bewirkt werden. Bei gehäuteten Tieren in der Periode der Chitinbildung ist der Glykogengehalt eher vermindert als erhöht[7]). Bei hungernden Crustaceen (Carcinus, Maja) nimmt der Glykogengehalt des Gesamtkörpers schneller als der Gehalt an Fettsäuren ab. Das Glykogendepot der Leber wird fast vollständig verbraucht[8]). Die Leber eines Hundes, welcher 117 Tage und später nochmals 104 Tage lang gehungert hatte, erwies sich glykogenfrei[9]). Der Einfluß kalter Bäder auf den Glykogengehalt des Menschen zeichnet sich dadurch aus, daß der Organismus durch Zittern rasch glykogenfrei wird[10]).

Macleod und Ruh[11]) verfolgten das Verschwinden des Glykogens aus der Leber. Einmal wurde das Pfortaderblut nach der Vena cava inferior abgeleitet und dann entweder der Splanchnicus major gereizt oder nicht. Die Menge Glykogen, welche in einer bestimmten Zeit (1 Stunde) verschwand, war bei der Nervenreizung größer. Die gleichen Versuche wurden ausgeführt, nachdem die Leber von der Pfortader und Leberarterie befreit, während die Nervenstränge intakt waren. Auch hierbei war die Menge des verschwundenen Glykogens bei Reizung des Splanchnicus major größer[11]).

Mikroskopische Untersuchungen über das Verhalten des Glykogens in den Leberzellen der Kaninchen ergaben, daß die Abgabe des Glykogens eine verschiedenartige ist im Hunger einerseits, nach Zuckerstich andererseits. Im Hunger erfolgt die Abgabe des Glykogens von der Peripherie des Leberläppchens nach dem Zentrum zu, wobei ein irgend erheblicher Austritt des Glykogens aus den Leberzellen nicht nachweisbar ist. Nach dem Zuckerstich dagegen erkennt man einen annähernd gleichmäßigen Glykogenverlust in allen Zellen und einen reichlichen Übertritt des Zellglykogens in die Lymphräume und die erweiterte Blutbahn. Glucose und Fructose führen nach intravenöser Injektion an Kaninchen in gleichem Maße

---

[1]) Alfred C. Croftan, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 407—415 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 866.

[2]) Eduard Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 416—427 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 866.

[3]) Y. Kotake u. J. Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 115—117 [1909].

[4]) M. Loewit, Archiv f. d. ges. Physiol. **136**, 572—594 [1910].

[5]) J. Lochhead u. W. Cramer, Proc. Royal Soc. London **80**, Serie B, 263—284 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1276.

[6]) Gunnar Forssner, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 349—392 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1760.

[7]) E. Graf von Schönborn, Zeitschr. f. Biol. **55**, 70—82 [1910].

[8]) E. Graf von Schönborn, Zeitschr. f. Biol. **57**, 534—544 [1911].

[9]) P. B. Hawk, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 826—828 [1912].

[10]) Graham Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **27**, 427—437 [1911].

[11]) J. J. R. Macleod u. H. O. Ruh, Amer. Journ. of Physiol. **22**, 397—409 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1197.

zu einer Vermehrung des Leberglykogens; das Muskelglykogen ist nicht vermehrt. Nach Injektion von Galaktose, Lactose und Rohrzucker war kein Glykogenansatz in der Leber zu beobachten[1]).

Der postmortale Glykogenschwund findet in gewissen Wintermonaten nicht statt bzw. zeigt sich nur eine so geringe Abnahme des Glykogens, daß sie die Fehlergrenzen der Versuchsmethoden kaum überschreitet. Ebenso verhält sich der Muskel und das unreife Froschei. Werden jedoch die Zellen der Organe mechanisch zerstört (durch Frierenlassen, Zerreiben), so tritt Hydrolyse des Glykogens auf, und zwar um so größer, je stärker die mechanische Einwirkung war. Diese Befunde wurden zur Pathogenese des Diabetes in Beziehung gebracht[2]).

Die gleichzeitige Einverleibung von Glucose und verdünnter Salzsäure (18—12 g Glucose und 90—60 ccm $^1/_4$ Normalsalzsäure) führt beim Kaninchen zu einem relativ deutlichen Glykogenschwund in der Leber, bedeutender Hyperglykämie und starker Glucosurie, während wässerige Glucoselösungen allein unwirksam sind. In tiefer Chloralhydratnarkose und nach doppelseitiger Splanchnicotomie tritt ebenfalls dieselbe Erscheinung auf. Durch Strychninkrämpfe glykogenarm gemachte Tiere zeugen die Erscheinung des „Säurediabetes" nicht. Der Angriffspunkt der Säure ist die Leber. Bei Durchströmungsversuchen an der Schildkrötenleber tritt bei Durchleitung saurer Flüssigkeiten eine Verminderung des Glykogengehaltes auf: ein Teil des Glykogens tritt als solches in die Durchströmungsflüssigkeit. Ähnlich fallen Versuche an Hunden aus[3]).

Die Anoxybiose beeinflußt die tierische Zelle allgemein im Sinne einer beschleunigten Glykogenhydrolyse zu Traubenzucker, ohne daß das Nervensystem oder sogenannte Organhormone etwas mit diesem Vorgang zu tun haben[4]). Anoxybiotisch läßt sich bei Regenwürmern eine starke Zersetzung des Glykogens nachweisen, die das 6fache der oxybiotischen betragen können. Das Glykogen ist daher als Muttersubstanz der bei der Anoxybiose auftretenden Kohlensäure und Fettsäuren anzusehen. Es verschwindet indes etwa die doppelte Menge Glykogen als der entstehenden Kohlensäure und Fettsäure entspricht. Die Abnahme des Glykogens bei 6stündiger Versuchsdauer und Zimmertemperatur betrug zwischen 5 und 37% des anfangs vorhandenen Glykogens[5]).

Bei allen an Fröschen angestellten Versuchen fand nach 2—5 Stunden Anoxybiose bei Temperaturen zwischen 9 und 18° eine sehr starke Abnahme (9,4—30,7% des Anfangswertes) des Glykogens statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des zum Glykogenschwund führenden Prozesses steigt während der Anoxybiose um das 22fache gegenüber der Glykogenabnahme bei oxybiotischen Tieren. Dabei wird wahrscheinlich Leber- und Muskelglykogen in gleicher Weise beeinflußt. Ein Teil des bei der Hydrolyse des Glykogens entstehenden Zuckers wird in noch unbestimmter Weise weiter verändert. ein Teil bleibt zunächst auf der Zuckerstufe stehen und kann, wenn 3—5 Stunden nach Beginn der Anoxybiose Restitution auftritt, wieder in Glykogen zurückgewandelt werden[6]). Am lebenden Tier findet sich auch beim glykogenarmen Frosche in den Sommermonaten der anoxybiotische Glykogenschwund, der etwa 50% des Gesamtglykogens in 2 Stunden bei 20° ausmacht. In der Restitution findet im Sommer im Gegensatz zu den Winterfröschen eine sehr starke Neubildung an Glykogen statt, die von nahezu gleicher Größe wie der anoxybiotische Glykogenschwund ist. Durch Daueranoxybioseversuche, d. h. Versuche, bei denen die Tiere in Zwischenräumen von 2—3 Tagen 8mal anoxybiotisch gemacht werden, kann man den Glykogengehalt des Frosches auch in der gly kogenreichen Periode im Winter um 50% erniedrigen[7]). Der Glykogengehalt im frisch isolierten Katzen- und Fuchsherzen ist wesentlich höher, als wenn diese Herzen im Langendorffschen Apparat gearbeitet haben, wogegen beim Kaninchenherzen ein solcher Unterschied nicht besteht[8]).

Das Glykogen nimmt beim Fliegen von Tauben aus dem M. pectoralis ab. Weniger als 0,25% kommt bei normalen, gut genährten Tauben nicht vor (Durchschnittsziffer für

---

[1]) Kuniomi Ishimori, Biochem. Zeitschr. 48, 332—346 [1913].

[2]) J. Grode u. E. J. Lesser, Zeitschr. f. Biol. 60, 371—387 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, I, 1527.

[3]) Herbert Elias, Biochem. Zeitschr. 48, 120—143 [1912].

[4]) Ernst J. Lesser, Centralbl. f. Physiol. 26, 325—327 [1912].

[5]) Ernst J. Lesser, Zeitschr. f. Biol. 53, 533—544 [1910].

[6]) Ernst J. Lesser, Zeitschr. f. Biol. 56, 467—504 [1911].

[7]) Ernst J. Lesser, Zeitschr. f. Biol. 60, 388—398 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, I, 1525.

[8]) Mario Camis, Zeitschr. f. allg. Physiol. 8, 371—404 [1908]; Chem. Centralbl. 1908, II, 1195.

den Glykogengehalt der Brustmuskeln normaler Tauben ist 0,4—0,6%), sondern nur bei ermüdeten und völlig erschöpften; doch sinkt auch bei vollständig erschöpften Tauben das Glykogen nie auf Null. Auffallend ist der sehr geringe Glykogengehalt der Leber von Tauben (nicht einmal 2%), die demnach hier nicht als Glykogendepot angesehen werden kann. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Arbeit, die durch Verbrennung des Glykogens geleistet wird, so viel beträgt, daß die Menge des verbrannten Glykogens genügt, die Flugarbeit zu verrichten[1]). Intravenöse Einführung konz. Salzlösungen ruft durch Reizung des zentralen Nervensystems eine Hyperglucämie hervor, wobei die Muskeln, vielleicht auch die Leber ihr Glykogen einbüßen[2]).

Reizung des Splanchnicus beim Hunde verursacht zwar eine merkliche Steigerung des reduzierenden Vermögens des aus der Vena cava kommenden Blutes, steigert aber das glykogenolytische Vermögen von Leberextrakten in keiner Weise. Das aus der Leber kommende Blut besaß vor und während der Reizung der Nerven das gleiche glykogenolytische Vermögen[3]). Bei jener überstürzten Mobilisierung des Leberglykogens, die durch zentrale Reizung ausgelöst wird, die Hyperglykämie und Glucosurie zur Folge hat, besteht eine rege Tätigkeit des Nebennierenmarkes[4]). Die Erzeugung von Hyperglykogenolyse durch Reizung der die Leber versorgenden Nerven ist nur bei intakten Nebennieren möglich. Ein gewisser von den Nebennieren ausgehender Einfluß ist offenbar wesentlich für die funktionelle Integrität der Nerven, welche dem Prozeß der Glykogenolyse vorstehen[5]).

Jede schwere bilaterale Nierenschädigung (bilaterale Nierenexstirpation, Nierenarterien- oder Nierenvenenunterbindung, Unterbindung der beiden Ureteren) führt zu Glykogenschwund in der Leber, der durch Traubenzucker nicht zu verhindern ist. Es muß sich dabei um einen chemischen, die Leber treffenden Reiz handeln. Rechtsseitige Nierenexstirpation bleibt ohne Einwirkung auf den Glykogenbestand der Leber. Linksseitige Nierenexstirpation (ausgenommen die Exstirpation der vorher entnervten linken Niere) und Nierenschädigungen, die die linken Nierennerven mitbetreffen, führen zu einer vorübergehenden Verminderung des Leberglykogens. Außer dem obengenannten chemischen Reiz muß demnach auch ein nervöser, die Leber treffender Reiz angenommen werden, der, ohne das Zentrum zu passieren, in der Bahn der linksseitigen Nierennerven läuft[6]).

In der Leber nebennierenloser Ratten schwindet das Glykogen entweder vollständig oder bis auf Spuren. Bei Fütterungsversuchen von nebennierenlosen Ratten mit verschiedenen Kohlenhydraten ergaben sich die folgenden Resultate. Bei Semmelfütterung zeigen die Ratten eine Melliturie ex amylo, die bei nebennierenlosen Tieren anscheinend gesteigert ist. Durch einmalige Fütterung mit reinem Traubenzucker konnte eine nicht unbeträchtliche Glykogenanreicherung in der Leber nebennierenloser Ratten erzielt werden. Bei letzteren führt per os gereichte Lävulose weder zu einer Glykogenanhäufung, noch zu Lävuloseausscheidung; diese wird demnach im Organismus vollkommen ausgenutzt. Per os zugeführter Rohrzucker wird anscheinend auch im nebennierenlosen Tier in Lävulose und Dextrose gespalten, wobei die Dextrosekomponente zu einer Glykogenanreicherung der Leber führt. Zufuhr von Alanin oder asparaginsaurem Natrium führt bei nierenlosen Ratten zu keiner Glykogenbildung[7]). In Übereinstimmung mit den Angaben von Schwarz[7]) fand Kahn und Starkenstein[8]) eine hochgradige Reduktion des Glykogenbestandes bei nebennierenlosen Ratten, wie auch die Überempfindlichkeit dieser Tiere gegen Adrenalin. Der Schwund des Glykogenbestandes nach Nebennierenexstirpation beim Hunde ist mehr dem schweren operativen Eingriff zuzuschreiben. Vielleicht wird die Giftwirkung des Adrenalins durch seine spezifischen Beziehungen zum Glykogen im Tierkörper teilweise aufgehoben[7]). Wenige Tage nach Totalexstirpation des Pankreas tritt an Schildkröten eine intensive Hyperglykämie mit Glucosurie auf. In

---

[1]) Henri van't Hoff, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1910**, 85—96; Chem. Centralblatt **1910**, II, 1075.

[2]) G. S. Wilenko, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 143—159 [1911].

[3]) J. J. R. Macleod u. R. G. Pearce, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 403—421 [1911].

[4]) R. H. Kahn, Archiv f. d. ges. Physiol. **146**, 578—604 [1912].

[5]) J. J. R. Macleod u. R. G. Pearce, Amer. Journ. of Physiol. **29**, 419—435 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1847.

[6]) Hermann Friedrich Grünwald, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 147—160 [1910].

[7]) Oswald Schwarz, Archiv f. d. ges. Physiol. **134**, 259—288 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1070.

[8]) R. H. Kahn u. E. Starkenstein, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 181—195 [1911].

diesem Stadium geht die Bildung von Glykogen, bei Durchleitung der Leber mit Ringerscher Glucoselösung, in gleichem Maße wie bei normalen Schildkröten vor sich[1]).

Die Versuche von Hinselmann[2]) zeigen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit an dem ersten Ansteigen des Blutzuckergehaltes nach der Pankreasexstirpation eine vermehrte Zuckerbildung in der Leber, ein erhöhter Glykogenabbau beteiligt ist.

Nach E. Frank und S. Isaac gibt der Pankreas auf dem Wege der inneren Sekretion ein „Etwas" her, das nach Art eines Amboceptors das Glykogen in Leber und in Muskeln in den Chemismus der lebenden Substanz einfügt. Fehlt der pankreatische Fixator nach Exstirpation der Drüse, dann wird das Glucoseglykogen sehr rasch, das Fructoseglykogen langsamer quantitativ in Glucose überführt[3]).

Versuche an Hunden zeigten, daß nach Vergiftung mit Phlorrhizin Leberverfettung eintritt, wenn Glykogenarmut herrscht; Glykogenreichtum verhindert sie[4]). Die Zuckerbildung in der künstlich durchbluteten Leber pankreasloser oder phlorrhizinvergifteter Hunde erreicht keine merklich höheren Beträge als in dem durch Arbeit oder Strychninkrämpfe von Glykogen befreiten Organ[5]). Um unter den Einfluß von Phlorrhizin Zucker zu bilden, bedarf das Nierengewebe Glykogen, welches von einer normalen Leber geliefert wird. Demgemäß entstand bei mehreren Tuberkulösen mit gesunden Nieren, aber sehr vorgeschrittenen Leberstörungen, keine Phlorrhizinglucosurie. Diese trat nur ein, wenn den Kranken subcutan reines Glykogen eingegeben wurde. Glykosurie entsteht bei lebergesunden und leberkranken Personen auch nach subcutaner Injektion von Glykogen allein, ohne gleichzeitige Phloridzineingabe[6]). Bei gleichzeitiger Durchleitung von Glucose und Phlorrhizin durch die Leber findet keine Zunahme des Glykogens statt. Möglicherweise wird die Leberzelle durch das Phlorrhizin nicht gehindert, Glykogen zu bilden, aber es findet eine so energische Hydrolyse gleichzeitig statt, daß die Neubildung dadurch verdeckt wird[7]). Vorher durch Phlorrhizininjektionen glykogenfreie Leber erzeugen meist in 24 Stunden wieder erhebliche Mengen von Glykogen, die häufig 2—3% erreichen. Auch in den Muskeln hebt sich der Glykogengehalt[8]). Es ist also unter Anregung des Phlorrhizins im ganzen Organismus des Hungertieres neues Glykogen entstanden, aus Körper, die schwerlich Kohlenhydrate sind. Eine glykogenfreie Leber erfährt durch Eiweißmästung eine reichliche Glykogenanhäufung. Es sind aber auch Zustände der Leberzelle, in denen sie die Eiweißzufuhr mit einem starken Sinken des Glykogengehaltes beantwortet, wobei das verschwundene Glykogen wohl in Fett verwandelt worden ist. Alkoholzufuhr vermag keine Steigerung des Glykogengehaltes der Leber zu bewirken, und demgemäß kann die bedeutende Steigerung des Glykogengehaltes, den die glykogenfreie Leber bei reichlicher Eiweißzufuhr erfährt, nicht als eine indirekt erzeugte Ersparnis aufgefaßt werden. Das massenhaft neugebildete Glykogen kann auch nicht aus Fett entstanden sein, sondern darf nur aus Eiweiß hergeleitet werden. Einige Versuche sprechen dafür, daß Glykokoll wie Eiweiß wirkt. Das starke Sinken des respiratorischen Quotienten spricht dafür, daß der Zucker aus den Alkoholradikalen des Eiweiß entsteht[8]). Der Blutzuckergehalt wird weder durch Phlorrhizininjektion bei mit Glykogen gemästeten Hunden, noch durch verschiedene Ernährung in auffallender Weise beeinflußt. Bei zwei Hunden mit Glykogenmästung und Phlorrhizininjektion sank der Blutzuckergehalt auf die Hälfte des Normalwertes[9]). Auf Glykogen gemästete Hunde zeigen nach längerer Phlorrhizingabe eine Abnahme der Zuckerausscheidung und eine Zunahme der Stickstoffausscheidung[10]). Phlorrhizin übt einen direkten Einfluß auf den Glykogengehalt der Organe[11]).

Bei hungernden Kaninchen, auch solchen, die durch Strychninkrämpfe völlig glykogenfrei gemacht wurden, führt wiederholte Zufuhr von Adrenalin in steigenden Dosen zu Gly-

---

[1]) M. Nishi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **62**, 170—179 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 948.

[2]) Hans Hinselmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 265—275 [1909].

[3]) E. Frank u. S. Isaac, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 293—328 [1911].

[4]) Rosenfeld, Berliner klin. Wochenschr. **1907**, Nr. 52.

[5]) Leone Lattes, Biochem. Zeitschr. **20**, 215—219 [1909].

[6]) J. Teissier u. Rebattu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 90—91 [1910].

[7]) Karl Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 118—124 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1941.

[8]) Eduard Pflüger u. Peter Junkersdorf, Archiv f. d. ges. Physiol. **131**, 205—305 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1037.

[9]) Peter Junkersdorf, Archiv f. d. ges. Physiol. **131**, 306—313 [1910].

[10]) Peter Junkersdorf, Archiv f. d. ges. Physiol. **137**, 269—328 [1910].

[11]) Karl Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 165—180 [1911].

kogenaufstapelung in der Leber von einer Größe, wie sie sonst nur bei kohlenhydratgefütterten Tieren vorkommt. Die Muskeln sind dabei völlig oder fast glykogenfrei[1]). Das Adrenalin zeigt eine den Glykogenabbau erhöhende Wirkung[2]). Nach Phosphorvergiftung tritt ein rapider Glykogenabbau ohne Hyperglucämie auf. In einem weiteren Stadium der Vergiftung macht sich eine Störung der Glykogenfixierung geltend, die aus der nach Glucosezufuhr auftretenden Hyperglucämie deduziert wird[3]).

Verhalten gegen Hefe und Enzyme (Bd. II, S. 262): Arsenat bewirkt eine wesentliche Steigerung der Geschwindigkeit der Gärung des Glykogens durch Hefepreßsaft. Es beruht dies im wesentlichen auf einer gesteigerten Geschwindigkeit der Wirkung des diastatischen Enzyms des Hefepreßsaftes (der Glykogenase)[4]). Wird durch Penicillium Camemberti nicht oder nur sehr schwer angegriffen. Deshalb wächst der Pilz auch nicht in einem Medium, das als Kohlenstoffquelle Glykogen enthält[5]).

Die in Tunicaten reichlich vorhandenen Glykogenmengen werden durch ein Ferment schon bei relativ niederer Temperatur in Zucker verwandelt[6]). Wird durch die Diastase der Placenta hydrolysiert[7]). Das trockene Pulver der Schweinemilz hydrolysiert Glykogen[8]). Es ist möglich, aus gefrorenen Muskeln ein Plasma zu gewinnen, welches Fermente enthält, die imstande sind, aus Glykogen Milchsäure, Kohlensäure und Alkohol zu bilden[9]).

Beziehungen zwischen dem Glykogen- und Diastasegehalt ließen sich nicht nachweisen. Diastasereiche Gewebe können glykogenhaltig oder glykogenfrei, und glykogenreiche Gewebe können diastasehaltig oder diastasefrei sein[10]). Eine Glykogenlösung wird vom Speichel sehr viel langsamer als eine entsprechende Stärkelösung angegriffen. Die Salze beeinflussen die Zuckerbildung sehr stark. Alkoholfällung setzt die Zuckerbildung stark herab; durch Zusatz von Kochsalz läßt sich die Wirkung reaktivieren. Dinatriumphosphat inaktiviert stark, die Inaktivierung läßt sich aber schon durch 1 : 100,000 Kochsalz aufheben. Monophosphat ktiviert stark. Die Glykogenhydrolyse wird durch Lecithin nicht beeinflußt[11]). Glykogen wird vom normalen Pankreassaft weniger rasch angegriffen als Stärke. Wenn die Alkalinität des Pankreassaftes bis zu einem gewissen Grade neutralisiert wird, erfolgt die Spaltung gegenüber der Stärkehydrolyse noch immer langsam[12]). Niedere Temperatur verzögert die hydrolytische Spaltung des Glykogens[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zwischen dem Glykogen der Mollusken und der Wirbeltiere besteht kein Unterschied[14]).

Bottazzi[15]) löste und fällte Glykogen aus Hundelebern 14 mal und dialysierte dann 1 Jahr. Dabei entstand im Dialysator ein grauer Niederschlag, der in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich war. Er enthält Eisen und Phosphor und scheint ein eisenhaltiges Nuclein zu sein. Das Leitungsvermögen einer reinen Glykogenlösung war bei 20° etwa 30×10^{-6}. Bei einem Potentialgefäll von etwa 5 Volt pro Zentimeter und $^1/_{10}$ Milliampere Stromstärke wandert Glykogen zur Anode. In schwachsauren Lösungen ($^1/_{100}$—$^1/_{500}$ n.) wandert das Glykogen überhaupt nicht, sondern ist streng isoelektrisch; dasselbe tritt auffallenderweise in schwach-

---

[1]) Leo Pollak, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 149—173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1767.

[2]) H. Pechstein. Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **12**, 380—388 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1222.

[3]) E. Frank u. S. Isaac, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 274—292 [1911].

[4]) Arthur Harden u. William John Young, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **83**, 451—475 [1911].

[5]) Arthur Wayland Dox, Journ. of Biol. Chemistry **6**, 461—467 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1757.

[6]) Emil Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **27**, 53—60 [1910].

[7]) Walther Löb u. Shigeji Higuchi, Biochem. Zeitschr. **22**, 316—336 [1909].

[8]) Tamio Tanaka, Biochem. Zeitschr. **37**, 249—261 [1911].

[9]) Fred Ransom, Journ. of Physiol. **40**, 1—16 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1146.

[10]) H. C. Bradley u. E. Kellersberger, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 419—423 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 944.

[11]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **32**, 417—442 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 295.

[12]) J. Gruzewska u. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 359—361 [1909].

[13]) P. T. Trowbridge u. C. K. Francis, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 21—24 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 43.

[14]) E. Starkenstein u. M. Henze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 417—424 [1912].

[15]) F. Bottazzi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 87 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1423.

alkalische Lösungen ($^1/_{59}$—$^1/_{500}$ n.) ein. Frühere Befunde über Glykogen, die anders sind, können durch Verunreinigungen mit Salzen getrübt sein[1]). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 4227 Cal.[2]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Bildung von osazongebende und reduzierende Produkte[3]). Setzt man zu 100 ccm einer 1 proz. Lösung von Glykogen 5 ccm reines Wasserstoffsuperoxyd und läßt bei 37° stehen, so wird die opalisierende Lösung immer klarer und ist etwa am 5. Tage durchsichtig. Sie wird dann nicht mehr durch Jod gefärbt und gibt mit Alkohol einen Niederschlag, der die Eigenschaften eines Achroodextrins besitzt. Später wird der Niederschlag immer geringer und verschwindet etwa am 12. Tage. Die Zersetzung einer Lösung von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd in 100 ccm Wasser wird durch Zusatz von 1% Glykogen verlangsamt. Bei Zusatz größerer Mengen Glykogen nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder zu[4]).

---

[1]) F. Bottazzi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 87 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1423.

[2]) Albert G. Emery u. Francis G. Benedict, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 301—307 [1911].

[3]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].

[4]) Z. Gruzewska, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **7**, 744—747 [1910].

Die einfachen Zuckerarten.

Von

Géza Zemplén-Budapest.

Einleitung:[1]) Nomenklatur der Zuckerarten[2]). Über die Beziehungen zwischen den Zahlen des Drehungsvermögens der verschiedenen Zucker hat Hudson veröffentlicht[3]). Hudson[4]) hat eine ziemlich einfache Beziehung zwischen der Konfiguration und der Drehung der Lactone der einbasischen Zuckersäuren aufgestellt, nämlich: rechtsdrehende Lactone haben den Ring auf der einen Seite der Kette, linksdrehende auf der anderen[4]). Diese Beziehung gilt praktisch für alle Säurelactone der Zucker- und Saccharinsäuregruppe. Mittels dieser Beziehung kann man z. B. von der Drehung auf die Konfiguration eines Lactons schließen[5]). Hudson[6]) schlägt eine kurze Schreibweise der Di- und Trisaccharide vor, z. B. Rohrzucker = α-Glucose $<>$ α-Fructose; Raffinose = Galaktose $<$ α-Glucose $<>$ α-Fructose; das Zeichen $<$ oder $>$ gibt dabei die Stellung der Carbonylgruppe an. Über die Verwendung alkylierter Zucker zur Bestimmung der Konstitution von Disacchariden und Glucosiden hat Irvine[7]) veröffentlicht.

Hanriot[8]) schlägt für die Bestimmung der Konstitution der Zuckerarten die Darstellung der Chloralsäuren vor. Die Isomerie der Chloralsäuren beruht lediglich auf den 3 der Aldehydgruppe der Aldosen zunächst liegenden C-Atomen. Überträgt man dies auf die Formeln, welche E. Fischer für die verschiedenen Zucker aufgestellt hat, so lassen dieselben sich in 4 Gruppen zusammenfassen, in welchen R entweder die Gruppe CH_2OH (bei den Pentosen) oder die Gruppe $CHOH \cdot CH_2OH$ (bei den Hexosen) bedeutet:

I	II	III	IV
CHO	CHO	CHO	CHO
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
OHCH	OHCH	HCOH	HCOH
HCOH	OHCH	OHCH	HCOH
R	R	R	R

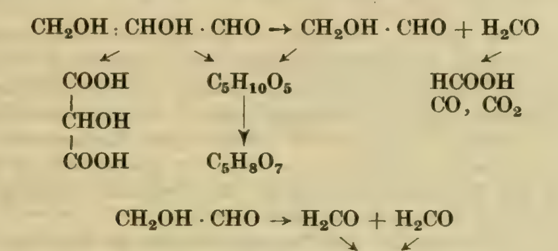
Zur Gruppe I gehören Glucose, Idose und Xylose, zur Gruppe II Galaktose und Arabinose, zur Gruppe III Mannose, Gulose und Lyxose, zur Gruppe IV Talose und Ribose. Die Zucker einer jeden Gruppe müssen demnach identische Chloralsäuren liefern, was Hanriot für die Gruppen I und II experimentell bestätigt hat. Durch Überführung einer unbekannten Aldose mit 5 oder 6 C-Atomen in die Chloralosen und Chloralsäuren läßt sich die Stereoisomerie der

[1]) Hier werden die Arbeiten allgemeinen Inhalts referiert.
[2]) Emil Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **36**, 444 [1912].
[3]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 66—86 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 644.
[4]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 338 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1119.
[5]) Ernst Anderson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 51—54 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 795.
[6]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 655—664 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.
[7]) James Colquhoun Irvine, Biochem. Zeitschr. **22**, 357—370 [1909].
[8]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 640—643 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1323.

3 oben genannten C-Atome bestimmen. Die Ketosen eignen sich für diese Art der Konstitutionsbestimmung nicht[1]).

Bildung: Werden 80 g Pyridin mit 80 ccm Wasser und mit einer abgekühlten Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser versetzt, darin 10 g Ferrosulfat gelöst und 2300 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, so ist der Wasserstoffsuperoxyd nach 24 Stunden verbraucht. Die Lösung reduziert in der Kälte Fehlingsche Lösung, gibt die Naphthoresorcinprobe, die Phloroglucin- und Orcinreaktion nach Tollens. Beim Kochen einiger Kubikzentimeter mit der gleichen Menge 50 proz. Schwefelsäure entweichen Dämpfe von Furfurol. α- und β-Picolin, Lutidin, Chinolin, Isochinolin, Indol und Pyrrol können mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalzen ebenfalls in stark reduzierende Substanzen übergeführt werden[2]).

Glycerin und Glykol geben bei der elektrolytischen Oxydation an einer Bleianode zunächst die entsprechenden Aldehyde. In beiden Fällen tritt, außer der typischen Spaltung, in saurer Lösung eine Synthese ein, und zwar liefert Glycerin außer Formaldehyd eine Pentose, Glykol wahrscheinlich geringe Mengen einer Hexose. Die Zucker konnten als Osazone isoliert und durch charakteristische Reaktionen identifiziert werden. Daneben entstehen durch Oxydation Säuren aus dem Ausgangsmaterial und den Reaktionsprodukten. — Löb und Pulvermacher[3]) geben für die beobachteten Vorgänge folgende Deutungen:



$$CH_2OH \cdot CHO \rightarrow H_2CO + H_2CO \searrow\swarrow HCOOH, CO, CO_2.$$

Sie führen also die Beziehungen einer Pentose aus dem Glycerin auf Reaktion zwischen dem Glycerinaldehyd und dem Glykolaldehyd in statu nascendi zurück. In welcher Weise die Synthese aus dem Glykol verläuft, ließ sich nicht aufklären. Glycerin verhält sich bei der Behandlung mit PbO_2 und kaum verdünnter H_2SO_4 qualitativ, wie bei der Elektrolyse, und liefert gleichfalls Pentose[3]).

Kondensation von Formaldehyd zu Zucker bei neutraler Reaktion mit Zinn[4]). Bei längerer Einwirkung von Bleihydroxyd auf wässerige Formaldehydlösungen bei 70° entstehen außer Hexosen auch Pentosen, reichlich Zuckersäure neben Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, Ameisensäure, Acrolein und Methylalkohol[5]).

Die Zuckersynthese aus Formaldehyd ist ein umkehrbarer Vorgang. Formaldehyd und Pentose sind Phasen der Zuckerspaltung und der Zuckersynthese[6]).

Unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Formaldehyd bei Gegenwart von Kalilauge bei Luft- oder Sauerstoffzutritt entsteht nicht sofort Kohlensäure und Wasser, sondern aus Formaldehyd bildet sich zunächst Ameisensäure, die dann weiter zu Kohlensäure und Wasser abgebaut wird. Infolge der Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Kohlensäure und Kalilauge bzw. Kaliumhydrocarbonatlösung bilden sich bei Gegenwart von Ferroverbindungen Hexosen, deren Phenylosazone den Schmelzp. 204—205° zeigen. Aus Kohlensäure oder Kaliumhydrocarbonat und Wasserstoffsuperoxyd entsteht unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen kein Formaldehyd. Die entstandenen Kohlenhydrate sind ein

---

1) Hanriot. Comt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 640—643 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1323.
2) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **20**, 526—530 [1909].
3) Walter Löb u. Georg Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **17**, 343—355 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1925.
4) Oskar Loew, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 282 [1909].
5) Walter Löb, Biochem. Zeitschr. **26**, 231—237 [1910].
6) Walter Löb u. Georg Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **23**, 10—26 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 427.

Gemisch von Hexosen bzw. Aldosen und Ketosen oder deren Osone. Die Lösungen dieser Kohlenhydrate sind optisch inaktiv, sie sind abbaufähig weder durch Saccharomyces cerevisiae, noch durch elementaren Stickstoff assimilierende oder Nitratgärung veranlassende Bakterien [1]).

Stoklasa [2]) ist es angeblich gelungen, unter Benutzung von 0,466 g Radiumchlorid aus Kohlensäure und Wasserstoff in Gegenwart von Kalilauge durch 56stündige Einwirkung der Radiumemanation in statu nascendi Zucker herzustellen [2]).

Löb [3]) bemerkt auf die Arbeiten von Stoklasa, daß sie keinerlei neue Ergebnisse bringen und nicht mit derjenigen experimentellen Kritik ausgeführt sind, die das Problem erfordert. Allerdings sind die durch die Einwirkung der ultravioletten Strahlen und die mittels der stillen elektrischen Ladung erhaltenen Resultate keineswegs vergleichbar [4]).

Darstellung: Zur Entfärbung gefärbter Zuckerlösungen kann man mit Vorteil das vermutlich aus vegetabilischer Kohle bestehende „Eponit" verwenden. Das Präparat besitzt eine viel stärkere entfärbende Wirkung als Knochenkohle und die Adsorption von Zucker ist praktisch Null [5]). Nach Tiemann [6]) werden die Zuckerlösungen mit den Oxalaten der Schwermetalle, welche wasserlösliche Salze sind, z. B. Zinkoxalat, mit Vorteil gereinigt.

Nachweis: Beim Unterschütten einer mit etwas Ammoniummolybdat oder Molybdänsäure versetzten Zuckerlösung mit konz. Schwefelsäure entsteht an der Berührungsstelle ein blauer Ring [7]).

Erhält man mit dem gleichen Volumen der Lösung der zu untersuchenden Substanz verschiedene Werte für das Reduktionsvermögen bei Anwendung verschiedener Mengen Fehlingscher Lösung, so hat man es mit einer Lösung mehrerer reduzierender Substanzen zu tun. Aus dem optischen Drehungsvermögen und der Trockensubstanz einer Lösung, die nur zwei Zuckerarten enthält, lassen sich die Mengen jedes Zuckers annähernd bestimmen. Das geht aber nicht mehr, wenn noch ein dritter inaktiver Körper zugegen ist. In diesem Falle bestimmt man statt der Trockensubstanzmenge das Reduktionsvermögen der Lösung, die höchstens 1% reduzierende Substanz enthalten darf [8]).

Blanc [9]) stellte eine Tabelle für den Nachweis der Zucker und ihrer Derivate im Harn zusammen. Nach dieser erhitzt man 5 ccm des gereinigten Harns mit 5 ccm Fehlingscher Lösung zum Sieden. Erfolgt Reduktion, so sind Zucker vorhanden. Jetzt prüft man mit 5 ccm der Böttger-Almenschen Reagens 5 ccm des Harns. Es tritt entweder Reduktion (A), oder nicht (B), ein. Im Falle von A erhitzt man 20 ccm des gereinigten Harns mit 1 ccm Phylhydrazin, 1,5 ccm Eisessig und 1 ccm 25proz. Natriumacetatlösung 1 Stunde im Wasserbade, läßt erkalten, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser, Benzol und Äther und behandelt den Rückstand mit 5 ccm 50proz. Aceton. Bleibt ein Rückstand, den man unter dem Mikroskop identifizieren kann, so liegt Glucose vor. Tritt Lösung ein, so verdampft man einen Tropfen derselben und charakterisiert den Rückstand unter dem Mikroskop als Lactosazon. Man erhitzt eine andere Probe von 5 ccm des durch Courtonnesche Reagens gereinigten Harns mit 5 ccm Salzsäure, welche 6% Resorcin gelöst enthält, einige Minuten zum Sieden; eine rote Färbung zeigt die Fructose an. Man läßt dann 5 Tropfen Harn in 5 ccm siedendes Bialsches Reagens eintropfen; erfolgt innerhalb 15—20 Sekunden eine grüne Färbung, so sind Pentosen vorhanden. Man dampft endlich 10 ccm nicht gereinigten Harns mit 10 Tropfen Salpetersäure zur Trockne, versetzt den Rückstand mit einem Krystall Chlorcalcium und 10 Tropfen Ammoniak und trocknet das Ganze wieder ein; eine rosa Färbung zeigt die Gegenwart von Inosit an. Im Falle von Bial schüttelt man 10 ccm Harn mit 3—4 Tropfen Natronlauge und 1—2 g Bleisuperoxyd kräftig durch und filtriert. Eine rote Färbung des Filtrats

---

[1]) Julius Stoklasa, Johann Šebor u. Wenzel Zdobnický, Biochem. Zeitschr. **41**, 333 bis 372 [1912].

[2]) Julius Stoklasa, Chem.-Ztg. **36**, 1382—1383 [1912]; Österreich. Chem.-Ztg. [2] **15**, 301 bis 303 [1912].

[3]) Walter Löb, Biochem. Zeitschr. **43**, 434—437 [1912]; **48**, 257—258 [1913].

[4]) Julius Stoklasa, J. Šebor u. Wenzel Zdobnický, Biochem. Zeitschr. **47**, 186—188 [1912].

[5]) F. Strohmer, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **39**, 687—697 [1910].

[6]) Fritz Tiemann, Berlin, D. R. P. Kl. 89c, 257 079 v. 13. Dez. 1911 [24. Febr. 1913].

[7]) M. Emm. Pozzi-Escot, Bull. de l'Assoc. des chimistes de Sucrerie et Distillerie **27**, 179 bis 180 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 205.

[8]) Paul Beyersdorfer, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **35**, 556—559, 569—572, 582—585 [1912].

[9]) Marius Blanc, Annales de Chim. analyt. appl. **17**, 168—169 [1912].

beweist die Gegenwart von Alkaptonen. Man erhitzt dann 10 ccm Harn mit 10 ccm Salzsäure zum Sieden, kühlt ab und gibt 1 ccm Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt. Eine grüne Fluoreszenz zeigt die Glucuronsäure an[1]).

Bestimmung: An Stelle der Fehlingschen Lösung empfiehlt Benedict[2]) eine Auflösung von 17,3 g krystallisiertem Kupfersulfat 173,0 g Natriumcitrat 100 g wasserfreiem Natriumcarbonat und in 1000 ccm Wasser. Ist ein scharfes und absolut haltbares Reagens. An Stelle der Fehlingschen Lösung schlägt Carrez[3]) Kupferlactat vor.

Methodische Notizen[4]).

Bestimmung nach Bang[5]).

Bestimmung von Mannose, Arabinose, Xylose und hydrolysiertem Milchzucker mit Fehlingscher Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff durch die Lösung[6]). Maillard[7]) hat eine Methode zur Bestimmung von Zucker durch Titration einer alkalischen Kupferlösung in Gegenwart von Ferrocyankalium nach Bonnas ausgearbeitet. Schoorl[8]) bespricht die auf Ermittelung des Reduktionswertes beruhenden Methoden zur quantitativen Bestimmung der Zucker und die in Betracht kommenden chemischen Reaktionen. Hesper[9]) hat den Einfluß der verschiedenen die Polarisation beeinflussenden Faktoren (Konzentration Lösungsmittel, Temperatur, Wellenlänge des Lichtstrahles) durch Ableitung von Einheiten der Ablenkung des polarisierten Lichtes durch einzelne Zuckerarten bestimmt und übersichtliche Tafeln für Rohrzucker, Invertzucker, Glucose, Fructose, Maltose, Lactose und Stärkedextrin aufgestellt[9]).

Frailong[10]) stellte mittels Lumièrscher autochromer Platten eine Skala von Farbtönungen her, mit denen man die durch α-Naphthol und Schwefelsäure in sehr verdünnten Lösungen von Zucker, bespielsweise in den zur Kesselspeisung verwendeten gereinigten Abwässern hervorgerufenen Farben zur angenäherten Bestimmung der Menge des Zuckers verglich.

Leonhard Wacker[11]) hat eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße von Polysacchariden ausgearbeitet. Bei dieser Bestimmung hat man nicht nötig, die Farbstärke nach der Inversion festzustellen, solange Produkte von der allgemeinen Formel $(C_6H_{10}O_5)nH_2O$ in Frage kommen, da dann die Intensität konstant ist, bzw mit steigendem Molekulargewicht des Polysaccharids ganz wenig zunimmt. Die Differenz zwischen einem Polysaccharid von 4 und 10 Hexosen beträgt nur 1,7% an Farbstärke. Die konstante Farbstärke (im Mittel 109, bei Glucose 100) der Polysaccharide nach der Inversion, dividiert durch die je nach der Größe des Moleküls variable Stärke vor der Inversion, ergibt die Molekulargröße. Fructose und invertierte fructosehaltige Polysaccharide liefern als Ausnahmen eine intensivere Farbreaktion als die Theorie erfordert. Die Kohlehydrate bekannter Molekulargröße (Galaktose, Mannose, Maltose, Milchzucker, Rohrzucker und Raffinose) zeigen konstante Farbstärke mit Schwankungen bis zu 11%. Inosit gibt erst in zehnfacher Konzentration eine Rotfärbung; Mannit ist 2,5 mal stärker, Fructose 40% stärker als die Theorie erfordert. 2,5 ccm einer intervertierten 0,01 proz. Polysaccharidlösung sind bezüglich des Farbstoffbildungsvermögens theoretisch gleich 2,67—2,74 ccm einer 0,01 proz. Traubenzuckerlösung, je nachdem das Molekül aus 3—10 Hexosen zusammengesetzt ist. Achroo- und Erythrodextrin geben nach dieser Molekulargewichtsbestimmung gleich große Zahlen. Die Ver-

---

[1]) Marius Blanc, Annales de Chim. analyt. appl. **17**, 168—169 [1912].

[2]) Stanley R. Benedict, Journ. of biol. Chemistry **5**, 485—487 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1439.

[3]) C. Carrez, Annales de Chim. analyt. appl. **14**, 332—338 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1699.

[4]) F. Zerban u. W. P. Naquin, Journ. of Amer. Chem. Soc. **30**, 1456—1461 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1293.

[5]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **11**, 538—540 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 640.

[6]) R. O. Herzog u. F. Hörth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 152—154 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II. 67.

[7]) P. Maillard, Annales de Chim. analyt. appl. **14**, 342—348 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1823.

[8]) N. Schoorl, Chemisch Weekblad **9**, 678—694 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, [1240].

[9]) Josef Hesper, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel **19**, 633—644 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 497.

[10]) Robert Frailong, Bull. de l'assoc. des chimistes de Sucrerie et de Destillerie **27**, 1188 bis 1190 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 688.

[11]) Leonhard Wacker, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 143—152 [1910].

änderung der Kohlenhydrate durch Alkali ist bei kurzer Einwirkungsdauer von Natronlauge gering (mit Ausnahme der Fructose), bei längerer Einwirkung findet eine Zerlegung statt, die sich dadurch kennzeichnet, daß die Farbintensität zunimmt[1]).

Physiologische Eigenschaften: Der —Stamm von Phycomyces nitens zeigt durchweg in der gleichen Zuckerart ein kräftigeres Gedeihen als der +Stamm. Am üppigsten ist die Entwicklung auf Maltose; nach ihr kommt Glucose, Raffinose, Fructose und schließlich Rohrzucker. Am meisten ähnelten sich beide Stämme in Dextrinlösung, wo vielleicht der +Stamm der Stärkere war. In Lactose zeigten beide Stämme nur ein ganz geringes Wachstum[2]). Einige Beobachtungen über die Zersetzung von Kohlenhydraten durch Bakterien hat Klein veröffentlicht[3]). Will und Leberle[4]) prüften das Verhalten von 4 Mycodermoformen, die aus Bieren verschiedener Gegenden isoliert waren, gegen verschiedene Zuckerarten. Keine der untersuchten Mycodermaarten zeigte Gärungsvermögen, während die Torulaarten Glucose, Fructose, Galaktose und Rohrzucker, einige auch Maltose und Lactose vergären[5]). Gewisse Vertreter der Coligruppe sind durch die Eigentümlichkeit ausgezeichnet, daß sie gegenüber bestimmten Zuckerarten ein latentes Gärvermögen besitzen. Dieses kann geweckt werden, d. h. aktiv werden, wenn man den Organismus auf einem Nährboden züchtet, der den betreffenden Zucker enthält[6]). Das Verhalten von Oidium Ludwigii (Endomyces Magnusii) gegen Glucose, Mannose, Fructose, Rohrzucker, Raffinose, Galaktose, Arabinose, Xylose, Maltose, Lactose, Melibiose, Trehalose, Inulin, Rhamnose, α- und β-Methylglucosid, Mannit, Dulcit, Quercit und Erythrit hat Rose[7]) untersucht. Das Verhalten der Milchsäurebacillen in „Moto"-Maische gegen die verschiedenen Zuckerarten hat Okuda[8]) geprüft. Zahlreiche Versuche über die Vergärung der verschiedenen Zucker mit Torulaceen haben Will und Scheckenbach[9]) angestellt. Den Einfluß des Zinks auf den Verbrauch des Aspergillus niger an Kohlenhydraten hat Javillier[10]) untersucht. Das Zink reguliert den Verbrauch an Zucker bei Aspergillus niger[11]). Verhalten von Penicillium Camenberti gegen Zucker[12]). Das Verhalten von Pseudomonilia albomarginata, Pseudomonilia rubescens, Pseudomonilia cartilaginosa und des Pseudomonilia mesenterica gegen verschiedene Zuckerarten hat Geiger[13]) untersucht. Bertrand und Duchacek[14]) untersuchten das Verhalten des bulgarischen Yoghourtfermentes auf Arabinose, Xylose, Glucose, Mannose, Galaktose, Fructose, Sorbose, Lactose, Maltose, Rohrzucker und Mannit. Arabinose, Xylose, Sorbose, Maltose, Rohrzucker und Mannit waren nicht vergärbar, während die übrigen Zucker neben großen Mengen d- und l-Milchsäure etwas Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure lieferten[14]). Saccharomyces coreansis vergärt Glucose, Fructose, Galaktose, Melibiose und Raffinose[15]).

Epstein und Olsan[16]) untersuchten den Einfluß von Lecithin auf die Vergärung von Glucose, Galaktose, Fructose, Maltose, Lactose, Rohrzucker, Raffinose, Inulin, Dextrin, Glycerin, Mannit und Arabinose. Die Gegenwart von Lecithin wirkte in einigen Fällen begünstigend, in anderen Fällen hemmend auf die Vergärung der Zucker ein; wieder in anderen Fällen war sie ohne Einwirkung[16]).

---

[1]) Leonhard Wacker, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 143—152 [1910].

[2]) P. Lindner, Wochenschr. f. Brauerei **29**, 277—278 [1912].

[3]) B. Klein, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt., **63**, 321—333 [1912].

[4]) H. Will u. Hans Leberle, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., **28**, 1—37 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1321.

[5]) H. Will, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **33**, 309—313 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, **II**, **486**.

[6]) R. Burri, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., **28**, 322—345 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1831.

[7]) Ludwig Rose, Wochenschr. f. Brauerei **27**, 525—526, 542—547, 556—557, 568—571, 582—585, 592—595 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1937.

[8]) Y. Okuda, Journ. College Agric. Tokyo **1**, 315—335 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, **I**, **743**.

[9]) H. Will u. J. Scheckenbach, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., **35**, 1—35 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1791.

[10]) M. Javillier, Bull. des Sc. Pharmacol. **19**, 513—520 [1912].

[11]) M. Javillier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 190—193 [1912].

[12]) Arthur Wayland Dox, U. S. Department of Agricultur Bull. **120**; Chem. Centralbl. **1910**, II, 172.

[13]) Arthur Geiger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., **27**, 97—149 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 172.

[14]) Gabriel Bertrand u. F. Duchacek, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1338—1340 [1909].

[15]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., **26**, 369—374 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1373.

[16]) Albert A. Epstein u. H. Olsan, Journ. of biol. Chemistry **11**, 313—322 [1912].

Bourquelot und Hérissey[1]) ließen Invertin auf Rohrzucker, Raffinose, Gentianose und Stachyose einwirken. Die Menge des Enzyms war so gewählt, daß in allen vier Fällen der Fructose dieselbe Menge Invertin gegenübersteht. Nach 9 Tagen, wobei der Rohrzucker vollständig hydrolysiert wurde, war die aus der Raffinose theoretisch abspaltbare Fructosemenge nur zu 31,9%, aus Gentianose zu 25,5%, aus Stachyose zu 11,1% frei geworden. Nach zweimonatiger Einwirkung waren aus Raffinose nur 77,9%, aus Gentianose 57,4%, aus Stachyose 40% Fructose abgespalten. Die Anzahl der mit dem Fructoserest verbundenen Moleküle sowie ihre Natur ist demnach von bedeutendem Einfluß auf die Hydrolyse der Zucker. Die Verfasser nehmen an, daß in diese Tri- und Tetrasaccharide die Fructose wohl an zwei Stellen zu den übrigen Hexosen gebunden ist, und die verschiedene Geschwindigkeit der Abspaltung der Fructose gerade dadurch entsteht, daß das Ferment nicht nur die Verbindung zwischen Fructose und Glucose, sondern noch eine andere, die die Fructose mit einer anderen Hexose verbindet, auflösen muß.

Der reduzierende Zucker steigt in der Weizensaat bis zum sechsten Tage an, um dann rasch zu fallen. In den Keimlingen steigt er bis etwa zum neunten Tage an. Hydrolysierbarer Zucker verschwindet allmählich aus der Saat. Nach 15 Tagen ist er daraus vollkommen verschwunden. In den Keimlingen bleibt nach dieser Zeit nur noch eine geringe Menge[2]). Den Einfluß verschiedener Zuckerlösungen (Glucose, Fructose, Rohrzucker, Maltose, Lactose) auf die Respiration von Bohnen und Linsenkeimlingen haben Maige und Nicolas[3]) untersucht. Über den Vorgang der Zuckeroxydation bei der Pflanzenatmung hat Kostytschew[4]) Untersuchungen angestellt.

Die Muskelarbeit vermindert diejenigen Kohlenhydratvorräte, die für die Acetonkörperbildung von Bedeutung sind. Die Verminderung nimmt mit der Vermehrung der Arbeit zu, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Die maximale Einwirkung wird unter den vorhandenen Verhältnissen schon durch forciertes Marschieren während zweimal 36 Minuten erreicht[5]). Kohlenhydrate beugen einem größeren Verlust des Körpergewichtes vor, als die isodyname Menge Fett; aber der Unterschied beruht auf der Änderung des Wassergehaltes des Körpers. Nach Fridericia ist sicher, daß Kohlenhydrate und Fette gleich ökonomisch als Energiespender bei Muskelarbeit sind[6]). An 7 Versuchspersonen wurde die Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe ermittelt, bei kohlenhydratfreier Kost und bei einer Kost, die 100, 125, 200, 400 und 600 g Kohlenhydrate enthielt. Es zeigten sich deutliche Beziehungen zwischen der Menge der in der Kost enthaltenen Kohlenhydrate und dem nach Ablauf der Verdauung zu beobachtenden respiratorischen Quotienten. Bei kohlenhydratfreier Kost betrug derselbe 0,685—0,725; bei täglichem Genuß von 100—125 g Kohlenhydraten 0,73 bis 0,765 g; bei 200 g Kohlenhydraten täglich 0,78—0,82; bei 400 g 0,81—0,84 und bei 600 g 0,84—0,87[7]). Die Bildung der Fette aus Kohlenhydraten und Eiweiß im Organismus mag nach Smedley[8]) ihre Erklärung finden, daß Brenztraubensäure einerseits als Ausgangsmaterial zur Bildung der Fettsäureketten, andererseits als Abbauprodukt von Kohlenhydrat und Eiweiß fungiert. Obwohl der Nachweis weder der Brenztraubensäure noch anderer α-Ketosäuren in den Organen bis jetzt nicht gelungen ist, ist es möglich, daß die Brenztraubensäure durch Oxydation und Reduktion in Milchsäure übergeführt und als solche ausgeschieden wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß α-Ketonsäuren trotzdem als intermediäre Stoffwechselprodukte vorkommen, aber sich dem Nachweise bis jetzt entzogen haben. Von Interesse dafür ist die Auffindung der Brenztraubensäure im Diabetikerharn[8]).

Über die Absorption verschiedener Zucker mit einem nach Vella operierten Fistelhunde hat Lombroso[9]) Versuche angestellt. Die verschiedenen Monosaccharide zeigen in äqui-

[1]) Em. Bourquelot u. H. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1060—1062 [1911].

[2]) J. A. Le Clerc u. J. F. Breazeale, U. S. Department of Agriculture Bureau of Chemistry Bulletin **138**, 15. Juli 1911; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2135.

[3]) A. Maige u. G. Nicolas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 139—142 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 616.

[4]) S. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 350 [1910]; **67**, 116—137 [1910].

[5]) Gunnar Forssner, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 393—406 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1760.

[6]) L. S. Fridericia, Biochem. Zeitschr. **42**, 393—398 [1912].

[7]) Francis G. Benedict u. Harold L. Higgins, Amer. Journ. of Physiol. **30**, 217—232 [1912].

[8]) Ida Smedley, Centralbl. f. Physiol. **26**, 915—917 [1912].

[9]) Ugo Lombroso, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 547—566 [1912].

molekularen Lösungen keine erheblichen Absorptionsdifferenzen; bei Anwendung hypertonischer Lösungen werden in 15 Minuten stets etwa 50% resorbiert. Dagegen variiert bei den Disacchariden die Absorptionsgeschwindigkeit erheblich. Galaktose wird immer weniger gut absorbiert als Maltose und Rohrzucker. Die letzteren beiden Zucker zeigen ein schwankendes Verhalten. Die Absorption der Glucose erfolgt proportional der Zeit. Während die absolute Menge immer kleiner wird, bleibt die prozentuelle Absorption konstant. Hypotensive Lösungen werden prozentual weniger absorbiert als iso- oder hypertonische. Bei sehr konz. Lösungen ist die prozentuale Absorption ebenfalls vermindert, während das absorbierte absolute Quantum viel größer ist. Die Absorption zeigt keine erheblichen Unterschiede beim hungernden und beim gefütterten Tiere. Injektion von Atropin begünstigt die Absorption besonders bei hypertonischen Lösungen; die Hydrolyse des Rohrzuckers wird jedoch vermindert[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über empirische Beziehungen zwischen der Konfiguration und dem Drehungsvermögen der Zuckerarten hat Anderson[2]) veröffentlicht. Über die Adsorption von Zuckern durch Kohle haben Rona und Michaelis[3]) Versuche angestellt. Weiteres über Absorption[4]). Das Drehungsvermögen nicht reduzierender Zucker wird durch Gegenwart von Salzen so verändert, daß die Rechtsdrehung etwas vermindert ist. Bei den reduzierenden Zuckern ergeben sich viel kompliziertere Verhältnisse, was damit zusammenhängt, daß hier nicht nur Verbindungen zwischen Zucker und Salz entstehen, sondern auch Verschiebungen des Gleichgewichtes der isodynamischen Formen eintreten[5]).

Bei allen untersuchten Hexosen und Pentosen nimmt in 1—2proz. Lösung in Gegenwart von $^1/_{100}$n-Natronlauge die Drehung etwa binnen 24 Stunden stark ab und bleibt dann bei diesem Minimum konstant. Dieses Minimum wird außer bei Rhamnose bei längstens 48 Stunden durchschnittlich bei 24—30stündigem Stehen in $^1/_{100}$n-alkalischer Lösung bei 37° erreicht. — Die Säurebildung, die bei Rohrzucker sehr gering ist, bleibt in alkalischer Lösung niemals stehen, verlangsamt sich aber bei Eintritt neutraler bis saurer Reaktion ganz bedeutend und schreitet nach neuerlichem Zusatz von Alkali bei entsprechend langer Versuchsdauer bis fast zur vollständigen Zerstörung des Zuckers fort. — Die Geschwindigkeit der Säurebildung wird durch Zufügung von Oxydanzien, wie H_2O_2 und Silberoxyd, vergrößert, durch Luftabschluß verringert. Man hat es also in rein alkalischer Lösung mit einer Oxydation durch den Luftsauerstoff zu tun. Im Gegensatz hierzu wird der Drehungsabfall durch Oxydationsmittel deutlich verlangsamt. Fermente üben geringen Einfluß aus. — Formaldehyd bewirkt eine Abnahme der Drehung von Glucose, die annähernd proportional der Konzentration der Glucose, aber in ziemlich weiten Grenzen fast unabhängig von der Konzentration des Alkalis und des Formaldehyds ist. Die Bestimmung einer Zuckerart in alkalischer Lösung auf polarimetrischem Wege ist auch innerhalb weniger Stunden und sogar bei minimal alkalischer Reaktion absolut unzulässig, dagegen ist die Bestimmung aus der Reduktion Fehlingscher Lösung, wie Versuche bei der Glucose zeigten, innerhalb 24 Stunden vollkommen zulässig. — Was die Oxydationsprodukte anlangt, so wurde bei Verwendung von H_2O_2 bzw. Silberoxyd durchwegs nur Ameisensäure in erheblicher Menge gefunden, daneben bei Rohrzucker, Arabinose und Maltose eine Substanz, deren Ca-Salz die Tollenssche Reaktion auf Glucuronsäure und die Bialsche Pentosereaktion gab. Ferner wurde in einigen Fällen geringe Bildung von Acetaldehyd konstatiert. In einer 3proz. $^1/_{100}$-n-alkalischen Glucoselösung, die nur dem Luftsauerstoff ausgesetzt wurde, trat auch Milchsäure in größerer Menge auf, daneben Essigsäure und sehr wenig Alkohol. — Bildung von Polyoxysäuren wurde nicht beobachtet[6]).

$^1/_{100}$n-Ammoniaklösungen üben keine Wirkung auf das Drehungsvermögen der Arabinose, Glucose, Fructose, Galaktose und Maltose in verdünnter 0,2—1proz. Lösung, wenn man 24 Stunden bei 37° stehen läßt, im Gegensatz zu $^1/_{100}$n-Natronlauge, unter derem Einfluß das Drehungsvermögen in vielen Fällen auf 0° oder nahe 0° zurückgeht. Sogar die Einwirkung von $^1/_{10}$n-Ammoniak bleibt hinter der von $^1/_{100}$n-Natronlauge ziemlich zurück. Für den

---

1) Ugo Lombroso, Arch. di Farmacol. sperim. **13**. 547—566 [1912].
2) Ernest Anderson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 1510—1514 [1911].
3) P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **16**, 489—498 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1376.
4) R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 79—84 [1909].
5) Walter Hamis Glover, Journ. Chem. Soc. **99**, 379—384 [1911].
6) Adolf Jolles, Biochem. Zeitschr. **29**, 152—201 [1910].

Zerfall der Zuckerarten kommt also in den verschiedenen alkalischen Körperflüssigkeiten nicht die Gesamtalkalinität, sondern die Konzentration der Hydroxylionen in Betracht[1]).

Die Monosen lassen sich in bezug auf ihre Lichtbeständigkeit in 4 Gruppen einteilen. Die Ketosen werden bereits durch das beginnende Ultraviolett ($\lambda > 0{,}30\,\mu$), die Aldosen in merklichem Umfange erst durch den Anfang des mittleren Ultravioletts ($0{,}30\,\mu$ bis $0{,}25\,\mu$) angegriffen. Die rein alkoholischen Zucker mit linearer Kette werden erst durch die zweite Hälfte des mittleren Ultravioletts ($0{,}25\,\mu$ bis $0{,}20\,\mu$), die rein alkoholischen Zucker mit geschlossener Kette erst durch das äußerste Ultraviolett ($\lambda < 0{,}20\,\mu$) zersetzt. Die durch die langsamsten der wirksamen Lichtstrahlen bewirkte beginnende gasförmige Zersetzung ist durch einfache, den funktionellen Gruppen entsprechende Verhältnisse charakterisiert. Diese Gruppen werden zuerst angegriffen. So liefern die Ketosen Kohlenoxyd, die Aldosen 2 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volum Wasserstoff, die alkoholischen Zucker gleiche Volumen von Kohlenoxyd und Wasserstoff. In diesem ersten Stadium sind die Flüssigkeiten neutral und reduzieren in der Kälte Fehlingsche Lösung nicht. Bei der Einwirkung der schneller schwingenden Strahlen nimmt die Zersetzung zu; in der Flüssigkeit tritt saure Reaktion und im Gasgemisch Kohlensäure auf. Gleichzeitig nimmt die Wasserstoffmenge im Gasgemisch zu, die Flüssigkeit beginnt in der Kälte Fehlingsche Lösung zu reduzieren und schließlich entwickelt sich auch Methan[2]). In wässeriger Lösung gehen die Ketonzucker bei der Einwirkung von Sonnenlicht unter Abspaltung von Kohlenoxyd in den um einen Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol über. So bildet Dioxyaceton Glykol, Erythrulose Glycerin usw. Diese Reaktion vollzieht sich um so langsamer und in um so geringerem Umfange, je länger die Kohlenstoffkette ist. Unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen der Quecksilberlampe treten neben dieser Hauptreaktion noch Nebenreaktionen auf, die sich durch gleichzeitige Bildung von Kohlendioxyd, Wasserstoff und Methan zu erkennen geben. Die festen Körper verhalten sich zu den ultravioletten Strahlen wie ihre wässerigen Lösungen[3]). Disaccharide[4]) (Maltose, Lactose, Trehalose, Gentiobiose) werden in 10proz. wässeriger Lösung durch Sonnenlicht nicht zersetzt; nach 6 Monate langer Belichtung wird lediglich ammoniakalische Silberlösung reduziert. Im Beginn des mittleren Ultravioletts ($\lambda > 0{,}25\,\mu$) sind wie bei Rohrzucker 2 Stadien der Einwirkung zu beobachten. In der ersten Phase erfolgt Inversion ohne Gasentwicklung, in der zweiten Zersetzung der gebildeten Monosen unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die Lösungen sind neutral und reduzieren in der Kälte Fehlingsche Lösung nicht. Unter dem Einfluß des äußersten Ultravioletts nehmen die Lösungen saure Reaktion an, beginnen Fehlingsche Lösung in der Kälte zu reduzieren und entwickeln Kohlensäure und Methan. Die Triosen (Raffinose, Melizitose, Gentianose) spalten sich beim Beginn des mittleren Ultravioletts sofort in 3 Mol. Monosen, nachdem ein erstes Stadium der Zersetzung ohne Gasentwicklung vorausgegangen ist. Alle drei Triosen liefern nahezu dasselbe Gasgemisch aus 3 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Wasserstoff. Die Lösungen sind neutral und reduzieren ammoniakalische Silberlösung schwach, nicht aber Fehlingsche Lösung in der Kälte. Im äußersten Ultraviolett werden die Lösungen sauer und reduzierend und entwickeln außerdem Kohlensäure und Methan[4]).

Robinson[5]) untersuchte die Adsorption von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff durch folgende Kohlenhydrate: Arabinose, Glucose, Fructose, Maltose, Rohrzucker, Lactose, Raffinose, Stärke, Cellulose. Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Menge Kohlenhydrat mit einer Lösung bekannten Gehaltes von trockenem HCl in Chloroform oder CCl_4 mehrere Stunden stehen gelassen, die klare Flüssigkeit dekantiert und mit $Ba(OH)_2$ titriert. Es zeigte sich, daß die erwähnten Kohlenhydrate bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft HCl und HBr adsorbieren; die Menge der adsorbierten Substanz ist, je nach dem Kohlenhydrat, sehr verschieden. Hierbei ließen sich zwischen Adsorptionsfähigkeit und Konstitution bzw. chemischen Eigenschaften keine allgemeingültigen Beziehungen auffinden. Auch scheint kein bestimmter Zusammenhang zwischen Adsorptionsfähigkeit und Produktion von Brom- oder Chlormethyl-

---

[1]) Adolf Jolles, Biochem. Zeitschr. **32**, 97—100 [1911].

[2]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1153 bis 1154 [1912].

[3]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 401 bis 403 [1912].

[4]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1506 bis 1509 [1912].

[5]) F. Robinson, Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**, 548—558 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1749.

furfuraldehyd zu bestehen; Stärke gibt, trotzdem sie am meisten Substanz adsorbiert, eine äußerst geringe Ausbeute von Brommethylfurfuraldehyd. Maltose und Lactose unterscheiden sich trotz ähnlicher chemischer Eigenschaften bedeutend in bezug auf Adsorptionsfähigkeit. Wahrscheinlich besteht der Adsorptionsvorgang in einer raschen Kondensation der Substanz an der Oberfläche des Kohlenhydrats, worauf dann ein langsames Eindringen in das Innere stattfindet[1]).

Pentosen, Methylpentosen und Hexosen verhalten sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren ganz analog: aus Pentosen bildet sich Furfurol, aus Methylpentosen Methylfurfurol, aus Hexosen ω-Oxymethylfurfurol. Während nun aber Furfurol und Methylfurfurol gegen heiße verdünneteren Säuren beständig sind, wird ω-Oxymethylfurfurol sofort weiter zersetzt unter Bildung von Lävulinsäure und Ameisensäure:

$$C_6H_6O_3 + 2\,H_2O = H \cdot COOH + C_5H_8O_3\,,$$

so daß die Hexosen beim Erhitzen mit Säuren scheinbar anders reagieren als Pentosen und Methylpentosen[2]).

Die Oxydation der Aldosen mit Bromwasser in Gegenwart von Wasserstoffionen ist eine dimolekulare Reaktion, auf deren Geschwindigkeit die Konfiguration des Zuckers einen Einfluß hat, da Galaktose viel schneller oxydiert wird als Glucose. Durch Säuren wird die Reaktion verzögert. Fructose wird bei geringer Bromkonzentration mehr angegriffen[3])

Fructose, Galaktose, Glucose, Maltose und Lactose werden in alkalischer Lösung sehr rasch oxydiert, nicht dagegen in saurer oder neutraler Lösung. Es scheint, daß sich bei der Oxydation ein Salz der Zucker bildet. Durch Ionisation desselben und das dadurch gestörte Gleichgewicht im Anion tritt die Zersetzung und leichte Oxydation ein. Am raschesten oxydiert sich die Fructose, bei den übrigen Zuckern verläuft die Oxydation ungefähr gleich schnell, und zwar um $^1/_4$ langsamer als bei der Fructose. Beim Eintritt der Reaktion zeigen alle Zucker, besonders die Fructose, eine gesteigerte Geschwindigkeit und Zersetzung. Dies wird dadurch bedingt, daß bei der Zersetzung jedes Zuckermoleküls eine Reihe von reduzierenden Molekülen sich bildet, wodurch deren Konzentration wächst. Lävulose oxydiert sich am schnellsten in 1 n-NaOH-Lauge, die übrigen Zucker in 2 n-NaOH-Lauge. Bei Anwendung stärkerer Lauge sinkt das Reduktionsvermögen wohl dadurch, daß das starke Alkali die Oxydationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in höherem Maße schwächt, als sich die Zuckerzersetzung steigert. Die der Glucose mangelnde Eigenschaft, sich bei Gegenwart von Luft in neutraler Lösung rasch zu oxydieren, wird nicht durch das Fehlen des aktiven Sauerstoffs bedingt, sondern hauptsächlich dadurch, daß bei der Glucose die Oxydation erst eintritt, sobald Dissoziation eingetreten ist. Hierdurch erklärt sich auch die Tatsache, daß das Unvermögen der lebenden Substanz, Glucose zu verbrennen, nicht durch ein Fehlen von Oxydasen bedingt wird, sondern durch ein Verschwinden der Fähigkeit, die Glucose zu dissoziieren. Unter Oxydasen faßte man 2 Gruppen von Substanzen zusammen, deren eine aktivierend auf Sauerstoff wirkt, während die andere dadurch aktivierend wirkt, daß sie die reduzierende Substanz dissoziiert. Letztere sind spezifisch wirksam, erstere nicht[4]).

d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose geben bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd und Ätznatron viel d-Gluconsäure und wenig d-Mannonsäure. Da bei der Oxydation keine Pentonsäuren entstehen, erleiden die Aldohexosen keine Spaltung in Formaldehyd und Arabinose. Alle Zuckerarten mit 2—6 Kohlenstoffatomen geben in verdünnter ätzalkalischer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure; nur die relative Menge der Säuren wechselt. Die Oxalsäure entsteht durch direkte Oxydation von Glyoxal bzw. Glykolaldehyd, welches aus den anderen Derivaten durch Dissoziation hervorgehen. Intermediär entstandenes Glyoxal geht nur dann durch eine Benzilsäureumlagerung in Glykolsäure über, wenn zu wenig Silberoxyd zugegen ist. Die Kohlensäurebildung ist auf Oxydation der Ozone zu den entsprechenden Ketosäuren zurückzuführen, die leicht in Kohlensäure und eine niedrigere Aldose zerfallen[5]).

---

[1]) E. Robinson, Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**, 548—558 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1749.

[2]) W. Alberda van Eckenstein u. J. J. Blanksma, Chemisch Weekblad **7**, 387—390 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 292.

[3]) E. Votoček u. H. Němeček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **34**, 237—348 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 733.

[4]) A. P. Mathews, Journ. of biol. Chemistry **6**, 3—20 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1646.

[5]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 294 [1909].

Lobry de Bruyn und van Eckenstein[1]) haben bewiesen, daß in einer ganz verdünnten ätzalkalischen Lösung d-Mannose, d-Glucose, d-Fructose und d-Pseudofructose fortwährend ineinander umwandeln. Dies kann nach Nef[2]) nur infolge einer intermediären Bildung der beiden 1, 2-Enole eintreten:

```
         CH(OH)              CH(OH)
           ‖                   ‖
           C—OH                C—OH
           |                   |
     OH—C—H        ←     H—C—OH
           |                   |
      H—C—OH       →     H—C—OH
           |                   |
      H—C—OH             H—C—OH
           |                   |
         CH2(OH)             CH2(OH)
```

Gemeinsames Enol der d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose — Gemeinsames Enol der d-Allose, d-Latose und Pseudofructose

daher müssen in dieser Lösung noch zwei andere, bis jetzt noch nicht isolierte Aldohexosen, nämlich die d-Allose und die d-Latose, vorhanden sein:

```
          CHO                 CHO
           |                   |
      H—C—OH            OH—C—H
           |                   |
      H—C—OH             H—C—OH
           |                   |
      H—C—OH             H—C—OH
           |                   |
      H—C—OH             H—C—OH
           |                   |
         CH2(OH)             CH2OH
```

d-Allose — d-Latose

Unter ganz ähnlichen Umständen existiert ebenfalls ein Gleichgewichtszustand zwischen d-Galaktose, d-Talose, d-Tagatose, l-Sorbose und wohl l-Idose und l-Gulose[3]), was zweifellos auf eine intermediäre Entstehung der beiden 1, 2-Enole:

```
         CH(OH)              CH(OH)
           ‖                   ‖
           C—OH                C—OH
           |                   |
     OH—C—H        →     H—C—OH
           |                   |
     OH—C—H        ←     H—C—OH
           |                   |
      H—C—OH            OH—C—H
           |                   |
         CH2(OH)             CH2(OH)
```

Gemeinsames Enol der d-Galaktose, d-Talose und d-Tagatose — Gemeinsames Enol der l-Idose, l-Gulose und l-Sorbose

zurückzuführen ist. Diese 1, 2-Enole können unter Aufnahme von Wasser an der Äthylenbindung, indem sich die Hydroxylgruppe abwechselnd an das Kohlenstoffatom 1 oder 2 anlagert, zwei verschiedene Aldohexosen oder eine 2-Ketohexose geben, während die gegenseitige Umwandlung der zwei isomeren 2-Ketohexosepaare ineinander noch auf eine eintretende Autoracemisierung am Kohlenstoffatom zurückzuführen ist[2]). Ein ganz analoger Gleichgewichtszustand muß einerseits zwischen l-Glucose, l-Mannose, l-Allose, l-Latose, l-Fructose und l-Pseudofructose, und andererseits zwischen l-Galaktose, l-Talose, d-Idose, d-Gulose, d-Sorbose und l-Tagatose existieren. Man kann deshalb die 16 möglichen Aldohexosen und die 8 möglichen raumisomeren 2-Ketohexosen in 4 Reihen von je 6 Gliedern einteilen; jedes Glied

---

[1]) Lobry de Bruyn u. van Eckenstein, Recueil des traveaux chim. des Pays-Bas **14**, 158, 203 [1895]; **15**, 92 [1896].

[2]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmacie **357**, 294 [1908].

[3]) Lobry de Bruyn u. van Eckenstein, Recueil des traveaux chim. des Pays-Bas **16**, 257 [1897]; **19**, 1 [1899].

einer einzelnen Reihe wird mit einer verdünnten ätzalkalischen Lösung langsam in ein Gemisch der 6 Isomeren umgewandelt. Das bei diesen 4 Reihen vorhandene Gleichgewichtsverhältnis kann nur durch die folgenden 3 Faktoren gestört werden: erstens kann sich Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ bilden, zweitens d, l-Milchsäure entstehen, und drittens eine Überführung in 3-Ketohexosen stattfinden. Alle diese Umwandlungen sind nicht umkehrbar und finden beim Stehenlassen einer einzelnen Zuckerart in verdünnter alkalischer Lösung neben der Überführung in die 5 anderen Glieder der zugehörigen Reihe immer auch gleichzeitig statt.

Die Bildung von 3-Ketohexosen und d, l-Milchsäure erklärt sich folgendermaßen: Die 2-Ketohexosen können nicht nur in 1, 2-Enole, sondern auch in 2, 3-Enole und diese durch Wasseranlagerung in 3-Ketohexosen übergehen. Letztere können nur unter Umständen wieder 3, 4-Enole geben, die spontan in 2 Mol. Glycerinaldehyd zerfallen. Aus diesen entsteht dann Methylglyoxal und schließlich Milchsäure. Diese Umsetzung muß nun in der Glutosereihe bzw. d-Glucosereihe viel leichter eintreten als in der Galtosereihe bzw. d-Galaktosegruppe, denn unter gleichen Verhältnissen entsteht im ersteren Falle bedeutend mehr Milchsäure als im letzteren. Ein vollständiger Übergang der Hexosen in Milchsäure findet nicht statt, weil die Hexosen nebenbei durch Verschiebung der Hydroxylgruppen auch in Orthodicarbonylverbindungen und über diese dann durch eine Benzilsäureumlagerung in eine ganze Reihe von Saccharinsäuren $C_6H_{12}O_6$ übergehen.

Die Theorie der Saccharinsäurebildung verlangt die Existenz von 24 isomeren Saccharinsäuren mit 6 Kohlenstoffatomen, $C_6H_{12}O_6$, die sich dann weiter in 8 raumisomere Metasaccharinsäuren, 1, 3, 4, 5-Tetraoxycapronsäuren, $COOH—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH(OH)—CH_2(OH)$ (aus den 16 Aldohexosen); in 4 raumisomere Isosaccharinsäuren, α-Oxymethyl-1, 3, 4-trioxyvaleriansäuren,

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_2(OH) \\ \qquad\quad | \\ COOH—C(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2OH \end{array}$$

(aus den acht 2-Ketohexosen); in acht Saccharinsäuren, α-methylierte Tetraoxyvaleriansäuren,

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad | \\ COOH—C(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH_2(OH) \end{array}$$

und schließlich in 4 raumisomere Parasaccharinsäuren, α, ω-Oxyäthyltrioxybuttersäuren

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_2—CH_2(OH) \\ \qquad\quad | \\ HOOC—C(OH)—CH(OH)—CH_2(OH) \end{array}$$

einteilen lassen. Die 8 Saccharinsäuren, sowie auch die 4 Parasaccharinsäuren bilden sich nach der obenerwähnten Theorie aus den 3-Ketohexosen. Es hat sich herausgestellt, daß tatsächlich nur die Saccharinsäuren, nicht aber die Parasaccharinsäuren aus den 3-Ketohexosen mit Ätzalkalien entstehen. Die Zahl der möglichen C_6-Saccharinsäuren aus den 32 Hexosen reduziert sich deshalb theoretisch auf 20 Isomere, worunter nur 3 Strukturisomere vorliegen, und die Existenz der Mehrzahl dieser Isomere ist durch den Versuch wahrscheinlich gemacht [1]).

Die Salzbildung tritt bei allen Zuckerarten ausschließlich an dem der Carbonylgruppe anliegenden Kohlenstoffatom ein.

$$CH_2OH—CHO\ Metall\ CH:O \rightleftarrows CH_2OH—C—CH:O + Metall\ OH,$$
$$\swarrow \searrow$$

woraus dann durch Umlagerung des Methylenderivats der Reihe nach das Glycidderivat:

$$\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ CH_2—CH—CH:O, \end{array}$$

Methylglyoxal, und endlich gleiche Mengen von d- und l-Milchsäure, 3 Kohlenstoffatome enthaltender Milchsäuren $C_3H_6O_3$, entstehen müssen.

Behandelt man irgend eine Pentose oder Hexose mit Ätzkali unter gleichzeitiger Gegenwart von Luft oder von einem anderen Oxydationsmittel, wie Cuprihydroxyd, Quecksilber-

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 376, 1—121 [1910].

oxyd usw., so entsteht keine Spur einer Saccharinsäure, sondern es bilden sich nebst Ameisensäure einbasische Oxysäuren, wie Glycholsäure, d, l-Glycerinsäure, Trioxybuttersäuren und verschiedene Penton- bzw. Hexonsäuren [1]). Es beruht dies darauf, daß in einer alkalischen Lösung einer Pentose bzw. Hexose, durch spontane Spaltung der vorhandenen Dienole, gleichzeitig auch Formaldehyd, Diose, isomere Triosen und Tetrosen vorhanden sind. Das Oxymethylen geht durch Sauerstoffaufnahme in Ameisensäure über, während die anderen vorhandenen Zuckerarten zunächst zu den entsprechenden Ortho- oder 1, 2-Osonen

$$\leftarrow CH(OH)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\rightarrow$$

oxydiert werden, woraus dann endlich durch eine symmetrische oder asymmetrische Benzilsäureumlagerung zwei, oder oft auch nur eine der entsprechenden Oxysäuren

$$\leftarrow CH(OH)-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{*}{C}}(OH)\rightarrow$$

entstehen.

Das entstehende Methylenderivat geht bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels durch Umlagerung in das Glycidderivat und das Orthooson durch Benzylsäureumlagerung in Saccharinsäuren mit 3, 4, 5 und 6 Kohlenstoffatomen über. Bei Gegenwart von einem Oxydationsmittel nimmt das Methylenderivat einfach Sauerstoff unter Bildung des entsprechenden Ortho- oder 1, 2-Osons usw. über.

Aus den 6 isomeren Tetrosen können sich nach der Theorie mit Ätzalkalien 4 Saccharinsäuren $C_4H_8O_4$ bilden, die 15 Pentosen können ihrerseits 10 isomere Saccharinsäuren $C_5H_{10}O_5$ liefern. Unter diesen 10 Saccharinsäuren sind 4 Metasaccharinsäuren (1, 3, 4-Trioxyvaleriansäuren), 2 Isosaccharinsäuren (α-Oxymethyl-1, 3-dioxybuttersäuren) und 4 Saccharinsäuren (α-Methyltrioxybuttersäuren). In Wirklichkeit entstehen nur die Metasaccharinsäuren [2]).

Die Hexosen zerfallen mit Ätzalkalien in je 1 Mol. Diose und Aldotetrose oder in 2 Mol. Glycerinaldehyd, aber nie in Formaldehyd und Aldopentose. Nef [2]) gewinnt daraus die Überzeugung, daß die Pentosen in der Natur nie durch Abbau von Hexosen, sondern nur durch Aufbau entstehen. Ebenso bilden sich die Hexosen nie aus den Pentosen mit Formaldehyd, sondern aus 2 Mol. Glycerinaldehyd, oder aus 3 Mol. Diose, oder aus Diose und Aldotetrose. Die Pentosen zerfallen mit Alkalien vorwiegend in Aldotetrosen und Oxymethylen, zum kleineren Teil in Diose und Glycerinaldehyd; die Tetrosen ausschließlich in 2 Mol. Diose.

Bei der Einwirkung von normalem Bariumhydroxyd auf d-Glucose und d-Galaktose entstehen im ganzen dieselben Produkte wie durch 8n-Natronlauge. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich nur in der relativen Menge der Reaktionsprodukte. Während Nef [3]) aus d-Glucose und d-Galaktose beträchtliche Mengen α- und β-Metasaccharine und auch α- und β-Isosaccharin erhalten hatte, fand Upson [4]) bei der Einwirkung des verdünnteren Alkalis nur kleine Mengen der drei erstgenannten optisch-aktiven C_6-Saccharinsäuren, dagegen erheblich mehr d, l-Milchsäure und d, l-1, 3-Dioxybuttersäure. Yoshimoto [5]) prüfte die Fällbarkeit der verschiedenen Zuckerarten durch Kupferhydroxyd. Über die Farbenreaktionen von Kohlenhydraten mit Indolkörpern hat Gnezda [6]) Untersuchungen angestellt. β-Naphtholbenzylamin $(C_6H_5)CH \cdot NH_2(C_{10}H_{16}OH)$ verbindet sich mit den Aldosen zu gut krystallisierenden Verbindungen vom Aldehydamintypus, während sie auf Ketosen ohne Einwirkung ist [7]).

---

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 216 [1907]. — Anderson, Diss., Amer. Chem. Journ. **42**, 403—406 [1909]. — Spoehr, Amer. Chem. Journ. **43**, 227—232 [1910].

[2]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 1—119 [1910].

[3]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 1 [1910].

[4]) Fred W. Upson, Amer. Chem. Journ. **45**, 458—479 [1911].

[5]) S. Yoshimoto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 425—445 [1908]; Chem. Centralbl. **1908** II, 1097.

[6]) Julius Gnezda, Comt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 485—487 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1166.

[7]) Mario Betti, Gazz. chim. ital. **42**, I, 288—294 [1912].

A. Monosaccharide.

1. Diosen (Bd. II, S. 265).

Glykolaldehyd.

Bildung: Bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung von d, l-Serin in Gegenwart von Eisensalzen[1]). Entsteht bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Formaldehyd in wässeriger Lösung[2]).

Darstellung: 50 g d-Weinsäure werden in 30 ccm Wasser gelöst und zu einer Lösung von 1 g Eisenvitriol und 1,2 g Seignettsalz in 20 ccm Wasser hinzugesetzt. Man kühlt jetzt auf 0° und setzt langsam innerhalb 80 Minuten 320 ccm 3,5 proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzu, und läßt dann noch 2 Stunden lang in der Kälte stehen. Die Lösung wird jetzt langsam und unter kräftigem Schütteln bei —10° mit 38 ccm rauchender Schwefelsäure (2 Volumteile rauchender Schwefelsäure + 1 Volum konzentrierter Schwefelsäure) versetzt. Es scheiden sich nach 3 tägigem Stehenlassen im Eisschrank 6,95 g Trioxybernsteinsäure ab. Das Filtrat wird nun noch einmal bei —10° mit 38 ccm rauchender Schwefelsäure versetzt und nach 7 Tagen werden noch 5,72 g Krystalle erhalten. Die verdünnte wässerige Lösung gibt beim Erwärmen auf 60° Glykolaldehyd[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Frische wässerige Lösungen vom festen oder flüssigen Glykolaldehyd enthalten eine dimolekulare Form, die nach dem kryoskopischen Verhalten in monomolekularer Reaktion, deren Geschwindigkeit mit der Verdünnung zunimmt, dissoziiert. In verdünnten Lösungen ist die Dissoziation scheinbar vollständig, doch muß in konzentrierten Lösungen Assoziation eintreten, da aus diesen Krystalle erhalten werden können. Auch in Eisessig oder Ameisensäure erfolgt leicht Dissoziation, schwieriger in Methylalkohol, Acetonitril, Alkohol und Aceton. Der Dampf ist 30° oberhalb des Schmelzpunktes nicht assoziiert. Frische alkoholische Lösungen des Aldehyds reagieren nicht mit Phenylhydrazin. Die beiden Formen zeigen wesentlich verschiedene Absorption. Die Bildung der dimolekularen Form: $HO \cdot CH_2 \cdot CH < (O)_2 > CH \cdot CH_2 \cdot OH$ steht gerade auf der Grenze zwischen Assoziation und Polymerisation[4]).

2. Triosen (Bd. II, S. 267).

Glycerose (Bd. II, S. 268).

Bildung: Durch photokalytische Wirksamkeit der gelösten Eisen- und vermutlich Manganverbindungen entsteht bei der Einwirkung von Pyrmonter-Stahlwasser auf Glycerin Glycerose[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Einwirkung von Knochenkohle auf Glycerose entsteht Kohlensäure. Dagegen konnte hierbei keine Bildung von Alkohol beobachtet werden[6]). Es handelt sich bei den Versuchen von Boysen Jensen[7]) also wahrscheinlich nur um eine Zersetzung der in der Knochenkohle enthaltenen Carbonate durch Säuren, die sich in der rohen Glycerose befinden. Die Schlußfolgerungen, die Boysen Jensen aus seinen Versuchen zieht, sind deshalb nicht beweisend.

---

[1]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 284 [1910].

[2]) Richard Pribram u. Adolf Franke, Monatshefte f. Chemie **33**, 415—439 [1912].

[3]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 290 [1907].

[4]) Nial Patrick Mc. Cleland, Journ. Chem. Soc. **99**, 1827—1835 [1911].

[5]) Carl Neuberg, Zeitschr. f. Balneol., Klimatol. u. Kurorthyg. **1913**, Jan.; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1358.

[6]) S. Karauschanow, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **29**, 322 [1911].

[7]) Boysen Jensen, Sukkersønderlingen under Respirationsprozessen hos højere Planter. København 1910.

d, l-Glycerinaldehyd (Bd. II, S. 268).

Bildung: Entsteht in geringen Mengen bei der Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf neutrales Glycerin bei 25° in Gegenwart von Luft[1]). Bei der Elektrolyse der d, l-Erythonsäure[2]).

Physiologische Eigenschaften: Glycerinaldehyd verschwindet nach 3—4stündiger Einwirkung von zerkleinerter Leber fast völlig aus dem Digestionsgemisch[3]). Wurden glykogenarme Hundelebern mit Rinderblut durchblutet, welchem Glycerinaldehyd zugesetzt war, so wurde ein beträchtlicher Teil des Glycerinaldehyds in ein Gemisch von d, l- und l-Milchsäure übergeführt[4]). Bei Versuchen am Grubeschen Herz-Leber-Präparat der Schildkröte wurde die Bildung von Glykogen aus Glycerinaldehyd festgestellt. Die Glykogenbildung erfolgt unter Verbrauch von Sauerstoff. In einer Wasserstoffatmosphäre hört das mit 0,25% Glycerinaldehyd enthaltende Ringersche Lösung durchspülte Schildkrötenherz auf zu schlagen, das mit Glucoselösung durchspülte schlägt normal weiter[5]). Zeigt sich bei phlorrhizinvergifteten Kaninchen zuckerbildend[6]). Eine durch Zusatz von destilliertem Wasser lackfarben gemachte, und durch weitere Behandlung zellfreie erhaltene Blutkörperchenauflösung, ist unfähig, Glucose zu zerstören, vermag aber d, l-Glycerinaldehyd ebenso gut in Milchsäure umzulagern, wie intakte Blutkörperchen[7]).

Blutkörperchen vom Schwein und vom Rind, die aus Glucose keine oder nur wenig Milchsäure bilden, den Glycerinaldehyd in erheblichem Umfang in Milchsäure umzulagern vermögen, wobei Rinderblutkörperchen stärker, Schweineblutkörperchen ebenso kräftig wirken wie die stark glykolysierenden Blutkörperchen des Hundes. Die hierbei gebildete Milchsäure ist ein Gemisch aus wenig d, l- mit viel l-Milchsäure[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird Glycerinaldehyd bei Zimmertemperatur oder besser bei 37—40° der Einwirkung von $^1/_1$ n-Natronlauge unterworfen, so bilden sich beträchtliche Mengen d, l-Milchsäure[9]). Liefert mit 8facher Normalnatronlauge außer bedeutender Harzbildung und Spuren von Ameisensäure d, l-Oxybutyrolacton, aber keine d, l-Milchsäure[10]).

Derivate: Glykolaldehyddicarbonsäure. Zeigt sich bei phlorrhizinvergifteten Kaninchen zuckerbildend[6]).

Dioxyaceton (Bd. II, S. 270).

Vorkommen: Nach Boysen-Jensen[11]) soll Dioxyaceton in reiner Kahlbaumscher Glucose vorhanden sein, und soll sich bei der Gärung von Glucose bilden. Chick[12]) konnte aber weder das Vorkommen in Glucose, noch seine Bildung bei der Gärung bestätigen.

Nachweis: Über Farbenreaktionen mit Phenol, Thymol, β-Naphthol, Kodein[13]), Guajacol, Salicylsäure und Gallussäure[14]) siehe Denigès.

Physiologische Eigenschaften: Kultiviert man Tyrothrix tenuis in einer glycerinhaltigen Nährlösung, so läßt sich aus der Flüssigkeit leicht Dioxyaceton isolieren. Überläßt man die Tyrothrixkulturen auf Glycerin längere Zeit, so geht die Oxydation noch weiter; an Stelle des Dioxyacetons tritt Methylglyoxal, daneben Formaldehyd und Essigsäure auf[15]).

---

1) Henri Bierry, Victor Henri u. Albert Ranc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 535—536 [1911].
2) C. Neuberg, L. Scott u. S. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 152—165 [1910].
3) Ida Smedley, Journ. of Physiol. **44**, 203—205 [1912].
4) Gustav Embden, K. Baldes u. E. Schmitz, Biochem. Zeitschr. **45**, 108—133 [1912].
5) J. Parnas, Centralbl. f. Physiol. **26**, 671 [1912].
6) J. Parnas u. Julius Baer, Biochem. Zeitschr. **41**, 386—418 [1912].
7) Walter Griesbach, Biochem. Zeitschr. **50**, 457—467 [1913].
8) Adam Loeb, Biochem. Zeitschr. **50**, 451—456 [1913].
9) Max Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **45**, 134—139 [1912].
10) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 40 [1910].
11) Boysen-Jensen, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26a**, 666 [1908].
12) Frances Chick, Biochem. Zeitschr. **40**, 479—485 [1912].
13) G. Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 172—173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 946.
14) G. Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 282—283 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1042.
15) A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1004—1006 [1910].

Mit dem nach dem Mercerationsverfahren[1]) gewonnenen Hefesaft gelingt es, Dioxyaceton bis zu einer Konzentration von 5% zu vergären. Bei stärkeren Konzentrationen wird nur etwa die Hälfte umgewandelt. Bei einem Gärversuch mit 60 ccm Hefesaft, 3 g Dioxyaceton, 2 g Di- und 1 g Mononatriumphosphat, welcher nach einer Entwicklung von 0,195 g Kohlensäure durch Zusatz von 4 Vol. Alkohol unterbrochen wurde, konnte derselbe Phosphorsäureester in Form seines Osazones vom Schmelzp. 150—152° isoliert werden, welcher auch bei der Gärung des Rohrzuckers gebildet wird[2]).

Die durch Preßhefe oder Mercerationssaft bedingte Gärungsgeschwindigkeit von Dioxyaceton ist geringer als die bei den Hexosen erzielte, obgleich Zugabe von Dioxyaceton zu einer gärenden Mischung dieser Säfte mit Zucker die Gärung nicht im ungünstigen Sinne beeinflußt. Dioxyaceton kann deshalb nach Harden und Jung[3]) kein Zwischenprodukt der Zuckergärung sein. Versuche von A. Slator[4]) sind eine starke Stütze für die Schlußfolgerung, daß das Dioxyaceton durch Hefe nicht direkt vergoren wird; aus diesem Grunde darf es auch nicht als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung betrachtet werden.

Dioxyaceton ist nicht derjenige Bestandteil des angegorenen Zuckers, welcher die Phosphorsäure bindet. Ein Verbrauch von Phosphorsäure tritt allerdings ein, dieser ist im Vergleich der Esterbildung in Gegenwart von angegorener Glucose sehr gering[5]). Wird im künstlich durchbluteten Säugetierherz (Kaninchen, Hund) nicht verändert[6]). Die wässerige Lösung zeigt nach 3—4stündiger Einwirkung von zerkleinerter Leber keine Änderung des Reduktionsvermögens[7]). Steigert die Milchsäurebildung in gewaschenen Blutkörperchen merklich[8]). Wird nach Boysen Jensen[9]) durch Oxydasen unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt.

Mostowski[10]) hat junge Hühner, nachdem sie 4—5 Tage gefastet hatten, mit einem Brei aus Dioxyaceton gefüttert, die Tiere darauf getötet und die Leber und Muskeln auf ihren Glykogengehalt untersucht. In der Leber befand sich eine beträchtliche Zunahme des Glykogens, während sich in den Muskeln nur Spuren von Glykogen fanden. Nach Darreichung von 50 g Dioxyaceton wurde in den Exkrementen keine Spur, nach Darreichung von 60 g nur 1,53 g Dioxyaceton wiedergefunden[10]). Eine durch Zusatz von destilliertem Wasser lackfarben gemachte und durch weitere Behandlung zellfrei erhaltene Blutkörperchenauflösung, vermag Dioxyaceton ebenso gut in Milchsäure umzulagern wie intakte Blutkörperchen[11]).

Die Blutkörperchen vom Rind, besonders aber diejenigen vom Schwein, führen Dioxyaceton in Milchsäure über[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geht bei der Einwirkung von Sonnenlicht in wässeriger Lösung unter Kohlenoxydentwicklung in Glykol über. Bei der Einwirkung der ultravioletten Strahlen treten Nebenreaktionen auf unter Bildung von Wasserstoff, Methan und Kohlendioxyd[13]). Wird Dioxyaceton bei Zimmertemperatur oder besser bei 37—40° der Einwirkung von $^1/_1$ n.-Natronlauge unterworfen, so bilden sich beträchtliche Mengen d, l-Milchsäure[14]). Reines Dioxyaceton wird nicht, wie Boysen Jensen[15]) behauptet, durch Tierkohle bei 37° in Alkohol und Kohlensäure gespalten[16]).

Die Theorie der Farbenreaktionen des Dioxyacetons in schwefelsaurer Flüssigkeit hat Denigès[17]) veröffentlicht.

---

[1]) Alexandre Lebedew, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **9**, 744—750 [1911].

[2]) Alexandre Lebedew, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 136—139 [1911].

[3]) Arthur Harden u. William J. Young, Biochem. Zeitschr. **40**, 458—478 [1912].

[4]) Arthur Slator, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 43 [1912].

[5]) Hans Euler u. Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 15—28 [1911].

[6]) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 462—469 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1443.

[7]) Ida Smedley, Journ. of Physiol. **44**, 203—205 [1912].

[8]) G. Embden, K. Baldes u. E. Schmitz, Biochem. Zeitschr. **45**, 108—133 [1912].

[9]) P. Boysen Jensen, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26a**, 666—667 [1909].

[10]) St. Mostowski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1276 [1911].

[11]) Walter Griesbach, Biochem. Zeitschr. **50**, 457—467 [1913].

[12]) Adam Loeb, Biochem. Zeitschr. **50**, 451—456 [1913].

[13]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 401—403 [1912].

[14]) Max Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **45**, 134—139 [1912].

[15]) P. Boysen Jensen, Berichte der Deutsch. botan. Gesellschaft **26a**, 666 [1908].

[16]) Frances Chick, Biochem. Zeitschr. **40**, 479—485 [1912].

[17]) G. Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 422—424 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1198.

Derivate: Dioxyaceton-phosphorsäure. [1]) 0,95 g krystallisiertes Dioxyaceton werden in wenig Wasser gelöst, dieses wieder im Vakuumexsiccator verdunstet, bis zum ursprünglichen Gewicht, und mit 0,9 g Metaphosphorsäure-äthylester vermischt, wobei die Masse unter Erwärmung zu einem amorphen Körper erstarrt. Man extrahiert das Produkt mit Chloroform, löst in Wasser, neutralisiert mit Barytwasser, filtriert von geringen Mengen Bariumphosphat und fällt aus dem Filtrate mit Alkohol das dioxyaceton-phosphorsaure Barium $C_3H_5O_6PBa$. Mikroskopische Nadeln, die sich häufig zu Sternchen vereinigen. Reduziert in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung, Fehlingsche Lösung aber erst nach kurzem, vorhergehendem Erwärmen mit wenig Salzsäure. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Salzes mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade während 1 Stunde wurde ein aus wässerigem Methylalkohol krystallisierender, osazonartiger Körper gewonnen, der bei 143° unter Braunfärbung schmilzt.

Dioxyaceton-diphosphorsäure. [1]) Entsteht bei der Behandlung von 0,4 g Dioxyaceton mit 2 g Ester in gleicher Weise wie bei der Dioxyaceton-phosphorsäure beschrieben. Dabei wird das Bariumsalz einer Dioxyaceton-diphosphorsäure gefällt, das äußerlich dem ersten gleicht, aber nach der Bariumbestimmung 2 Mol. Phosphorsäure enthält.

3. Tetrosen.

B. Ketosen.

d, l-Erythrulose (Bd. II, S. 276).

Geht in wässeriger Lösung bei der Einwirkung von Sonnenlicht unter Kohlenoxydentwicklung in Glycerin über. Bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen treten Nebenreaktionen auf unter Bildung von Wasserstoff, Methan und Kohlendioxyd. [2])

4. Pentosen (Bd. II, S. 279).

Vorkommen: Sind wahrscheinlich allgemein verbreitete Bodenkonstituenten [3]). Sind in allen Humusarten vorhanden [4]). Sittig [5]) konnte in keinem Falle in pathologischen Körperflüssigkeiten mit Sicherheit Pentosen nachweisen.

Nachweis: Im diabetischen Harn: Bei Harnen bis zu 5% Glucosegehalt werden 100 ccm mit 4 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 8 g Natriumacetat 1 Stunde im siedenden Wasserbad erwärmt, nach dem Abkühlen wird filtriert, der Niederschlag mit 15 ccm heißem Wasser versetzt, 5 Minuten in einem siedenden Wasserbad gesetzt, rasch filtriert und unter Zusatz von 6 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) etwa 6 ccm überdestilliert. 3 ccm des Destillates geben mit 5 ccm des Bialschen Reagens kurze Zeit gekocht, bei Gegenwart von nur 0,05% Pentosen sehr deutliche Grünfärbung [6]).

Das Verfahren von Jolles hat den Vorzug in denjenigen Fällen, wo neben Pentosen noch andere Zuckerarten zugegen sind. Enthält der zu prüfende Harn keine Glucose, so wird zweckmäßig 1 g reine Glucose zu 100 ccm Harn zugesetzt und die Osazonprobe ausgeführt [7]).

Bestimmung von Pentosen neben anderen Zuckerarten: Erhitzt man eine pentosenhaltige, stark mit Alkohol verdünnte Lösung mit konz. Salzsäure und Phloroglucin, so erhält man eine dunkle Lösung, welche beim Verdünnen rote bzw. violette Färbung annimmt. Die Lösung zeigt im Spektralapparat Absorptionsstreifen. Die Intensität der Farbe

---

[1]) K. Langheld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1125 [1912].

[2]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 401—403 [1912].

[3]) Oswald Schreiner u. Elbert C. Lathrop, Journ. Franklin Inst. **172**, 145—151 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1609.

[4]) Sherman Leavitt, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 601—604 [1912]; Chem. Centralblatt **1913**, I, 1325.

[5]) Otto Sittig, Biochem. Zeitschr. **21**, 14—34 [1909].

[6]) Adolf Jolles, Zentralbl. f. inn. Med. **1912**, Nr. 28; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1992.

[7]) Adolf Jolles, Zeitschr. f. analyt. Chemie **52**, 104—108 [1912].

entspricht quantitativ der angewandten Menge Pentose. Die Beimengungen von anderen Zuckern beeinflussen das Resultat der Pentosenbestimmung nicht[1]).

Physiologische Eigenschaften: Pentoselösungen, welche frei von Zucker der Hexosenreihe sind, gären nicht. Werden sie mit Glucose oder Fructose vermischt und nimmt man als Lösungsmittel Hefewasser, so vermindern sich die Pentosen während der Gärung ebenfalls nicht. Ist dagegen die Flüssigkeit eine künstliche, an organischen Substanzen arme Nährlösung, so vermindern sich die Pentosen in Gegenwart von reiner Hefe, ohne daß Alkohol (Spuren ausgenommen) entsteht. Durch Zymin werden die Pentosen nicht verändert. Arabinose und Rhamnose werden auch bei Gegenwart von Pepton nicht in nennenswerter Weise durch Hefe vergoren. Ein Teil der Pentosen verschwindet bei der Gärung von Biertreberauszügen mit reiner Hefe[2]).

A. Aldosen.

l-Arabinose (Bd. II, S. 279).

Bildung: Entsteht bei der Hydrolyse des aus Sapindus utilis darstellbaren Saponins mit Schwefelsäure neben d-Fructose und Rhamnose. Roßkastaniensaponin liefert neben einem Sapogenin l-Arabinose, neben d-Glucose und d-Fructose[3]). Bei der Hydrolyse von Caulophyllosapogenin[4]).

Bestimmung: Zur Abscheidung sogar aus sehr verdünnten Lösungen eignet sich die Diphenylmethan-dimethyldihydrazinverbindung[5]), wobei viel bessere Resultate erhalten werden können, wie mit Diphenylhydrazin[6]). Versetzt man Harn mit 0,2% l-Arabinose und setzt das Reagens zu, so trübt sich die Lösung sehr bald und nach 4 Tagen ist rund 50% der l-Arabinose abgeschieden. Unter denselben Bedingungen findet mit Diphenylhydrazin erst nach 12 Stunden eine minimale Opalescenz statt, und das nach 10 Tagen abgeschiedene Diphenyldihydrazin beträgt kaum 12% der Theorie[5]). Da l-Xylose mit dem Reagens sogar nach mehreren Tagen höchstens eine geringe Trübung zeigt, so kann man mit Hilfe der Diphenylmethan-dimethylhydrazinverbindung die Arabinose von der l-Xylose trennen[5]).

Physiologische Eigenschaften: l-Arabinose wird durch den Bacillus ethaceticus zu Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff und einer Spur Bernsteinsäure vergoren; bei Sauerstoffmangel tritt viel Ameisensäure auf[7]). Wird durch Bacillus bulgaricus nicht vergoren[8]). Unter der Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol[9]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe nicht vergoren[10]). Das Verhalten von verschiedenen Stämmen des Bacillus paratyphosus B. und Bacillus enteritidis Gaertner hat Schern geprüft[11]). Wird durch die Leukocyten nicht angegriffen[12]). Ist gegen ein Gemisch von Muskelplasma und Pankreasextrakt indifferent[13]). Bei Hefeernährungsversuchen und bei der Ernährung von Bakterien erhielt Bokorny[14]) mit Arabinose ein positives Resultat. Glykogenfreie Hundelebern erzeugen bei der Durchströmung mit Rinderblut, dem Arabinose zugesetzt war, keine Milchsäure[15]). Aus Arabinose vermögen

---

[1]) E. Pinoff u. K. Gude, Chem.-Ztg. **37**, 621 [1913].

[2]) W. E. Cross u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **59**, 419—428 [1911]. — Schöne u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **1901**, 21; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1098.

[3]) E. Winterstein u. H. Blau, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 410—442 [1911].

[4]) Frederick Belding Power u. Arthur Henry Salway, Journ. Chem. Soc. **103**, 191 bis 209 [1913].

[5]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1502 [1910].

[6]) C. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2243 [1900]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].

[7]) Frankland u. Mc. Gregor, Chem. News **66**, 33 [1892].

[8]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

[9]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

[10]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912].

[11]) Kurt Schern, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **33**, 387—400 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**. I, 672.

[12]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 149—154 [1913].

[13]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 347—351 [1912].

[14]) Th. Bokorny, Chem.-Ztg. **34**, 1—2 [1910].

[15]) Siegfried Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **45**, 30—44 [1912].

entstärkte Zuckerrübenblätter keine Stärke zu bilden[1]). Luzzatto stellte die Einflüsse der verschiedenen Faktoren auf die Arabinosuria cronica fest. Alkalien, Natriumbicarbonat vermehren, Säuren vermindern die Ausscheidung der Pentose. Angestrengte geistige Arbeit ruft eine Zunahme der l-Arabinose hervor, ebenso die Einführung von Galaktose. Muskelarbeit scheint die Pentose zu vermindern. Glucose, Rohrzucker, Stärke usw. verändern den Verlauf der Pentosurie nicht[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Liefert beim Erhitzen mit Eisessig sehr geringe, aber etwas größere Mengen Furfurol, als unter denselben Bedingungen aus Glucose entstehen[3]). Versetzt man eine Lösung von 100 g l-Arabinose in 1 l Wasser mit 50 ccm Normalnatronlauge und erwärmt 4 Stunden auf 70°, so wird ein Teil der l-Arabinose in l-Ribose überführt[4]). Liefert mit 8fach Normalnatronlauge bei 7—8stündigem Kochen neben gewissen Mengen Harz im Destillat Spuren d, l-Milchsäure und d, l-1-Oxybutyrolacton und wenig Ameisensäure, und als Hauptprodukt die zwei C_5 Metasaccharinen d-Threo-1, 3, 4-Trioxyvaleriansäure und l-Erythro-1, 3, 4-Trioxyvaleriansäure, in Form ihrer Lactone (Saccharine), deren Trennung sehr umständlich ist, sowie d, l-1-Oxybutyrolacton, d, l-Milchsäure und die beiden linksdrehenden 1, 4-Dioxyvalerolactone[5]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°, $3{,}7 \cdot 10^{-13}$[6]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 0,434[7]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht in Arabinoselösungen Ozonbildung auf[8]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren sofort unter Melanoidinbildung[9]). Liefert bei der Elektrolyse an einer Bleianode Formaldehyd[10]).

Derivate: l-Arabinochloralose. Dibenzoyl-β-arabinochloral[11]) $C_7H_7O_3Cl_3(C_7H_5O_2)_2$. Siedepunkt unter 15 mm Druck 275°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich wenig löslich in Äther.

l-α-Arabinochloralsäure[12]) $C_7H_7O_6Cl_3$. Entsteht bei der Oxydation von α-Arabinochloralose mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, oder mit Salpetersäure. Spez. Gewicht 1,2. Nadeln. Schmelzp. 320°. Wenig löslich. Bildet kein Lacton.

l-β-Arabinochloralsäure[12]) $C_7H_7O_6Cl_3$. Kleine wasserfreie Krystalle. Schmelzp. 307°. Bildet bei der Acetylierung leicht ein Lacton $C_7H_5O_5Cl_3$. Schmelzp. 130°.

l-Dechlorarabinochloralose[13]) $C_7H_{10}O_5Cl_2$. Entsteht bei der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf Arabinochloralose. Krystalle. Schmelzp. 88—89°. Läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren; löst sich in Wasser von 15° zu 15,076%, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{15°} = -19° 72$, liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure geringe Mengen einer Säure $C_7H_8O_6Cl_2$. Krystalle aus heißem Wasser, Schmelzp. 215°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Vielleicht entsteht bei der Oxydation mit Salpetersäure noch Trioxyglutarsäure.

l-Dechlorarabinochloralosedibenzoat[13]) $C_7H_8O_3Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp. 90,5° Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

l-Arabinobromalose.[11]) Undeutliche Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 210°. Wenig löslich in siedendem Wasser und in heißem Alkohol; fast unlöslich in den anderen Lösungsmitteln.

l-Arabinose-diphenylmethan-dimethyldihydrazon[14]) $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_5H_{10}O_4]_2$. Mol.-Gewicht: 520,33. Enthält 10,77% N. Beim Zusammenbringen der wässerig-essigsauren

---

1) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.
2) Riccardo Luzzatto, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Supplementband Schmiedebergs Festschr. S. 366—377; Chem. Centralbl. **1908**, II, 2027.
3) Oskar Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 93—130 [1911].
4) W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma, Chemisch Weekblad **10**, 213—214 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1501.
5) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 1—119 [1910].
6) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].
7) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.
8) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 285 [1910].
9) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].
10) Walther Löb u. Georg Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **17**, 343—355 [1909].
11) Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 466—502 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 732.
12) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 487—489 [1909].
13) M. Hanriot u. A. Kling, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **152**, 1596—1599 [1911].
14) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1502 [1910].

oder wässerig-alkoholischen Lösungen der Komponenten. Fast unlöslich in Alkohol, und kann durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Feines, spezifisch sehr leichtes Pulver. Schmelzp. 180° unter Aufschäumen.

d-Arabinose (Bd. II, S. 289).

Die bei der Hydrolyse von Barbaloin entstehende Aloinose ist identisch mit d-Arabinose.

l-Xylose (Bd. II, S. 292).

Bildung: Das Holzgummi der Fichte (Picea excelsa) liefert bei der Hydrolyse 25% Xylose[1]).

Physiologische Eigenschaften: Das Verhalten von verschiedenen Stämmen des Bacillus paratyphosus B. und Bacillus enteritidis Gärtner hat Schern[2]) geprüft. Wird durch Bacillus bulgaricus nicht vergoren[3]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe nicht vergoren[4]). Wird von Rhizopus Delemar und Rhizopus nigricans nicht vergoren[5]). Bei Hefeernährungsversuchen und bei der Ernährung von Bakterien erhielt Bokorny[6]) mit Xylose ein positives Resultat. Wird durch die Leukocyten nicht angegriffen[7]). Ist gegen ein Gemisch von Muskelplasma und Pankreasextrakt indifferent[8]). Die wässerige Lösung zeigt nach 3—4stündiger Einwirkung von zerkleinerter Leber keine Änderung des Reduktionsvermögens[9]). Wird im künstlich durchbluteten Säugetierherzen (Kaninchen, Hund) nicht abgebaut[10]). Aus Xylose vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter keine Stärke zu bilden[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Rotationsdispersionskoeffizient v/r in Wasser ist 2,41[12]). In Pyridin, worin die Xylose ziemlich löslich ist und rechts dreht, zeigt dieselbe ebenso wie in Wasser eine ziemlich starke Multirotation; die Drehung zeigt zunächst ein Maximum, nachher vollzieht sich die Abnahme der Drehung ziemlich langsam, so daß die Konstanz erst nach mehreren Tagen eintritt. Die Drehungsänderung nach Erreichung des Maximums geht wie in wässeriger Lösung von rechts nach links. Dispersionskoeffizient v/r in Pyridin 2,28. In Gegensatz zu den Lösungen in Wasser und Pyridin ist die Anfangsdrehung von Xylose in Ameisensäure (99,8%) bedeutend geringer als die Enddrehung. Xylose ist in Ameisensäure rechtsdrehend. Dispersionskoeffizient $v/r = 2,25$[12]). Liefert mit 8fach Normalnatronlauge neben d, l-Milchsäure und d, l-1, 3-Dioxybuttersäure l-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure, und d-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure[13]). Reagiert kaum mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin[14]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren sofort[15]) unter Melanoidinbildung. Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 0,305[16]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht in Xyloselösungen Osonbildung auf[17]).

Derivate: l-β-Xylochloralsäure[18]) $C_7H_7O_6Cl_3 \cdot 2\,H_2O$. Entsteht bei der Oxydation von β-Xylochloralose mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure oder mit Sal-

---

1) Klason, Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol. **3**, Nr. 5, 1 [1908]. — Klason u. Fagerlind, Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol. **3**, Nr. 6, 1 [1908].

2) Kurt Schern, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **33**, 387—400 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 672.

3) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

4) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912].

5) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301

6) Th. Bokorny, Chem.-Ztg. **34**, 1—2 [1910].

7) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 149—154 [1913].

8) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 347—351 [1912].

9) Ida Smedley, Journ. of Physiol. **44**, 203—205 [1912].

10) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 462—469 [1913].

11) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

12) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.

13) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 42 [1910].

14) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1501 [1910].

15) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].

16) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

17) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 285 [1910].

18) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 487—489 [1909].

petersäure. Spez. Gewicht 1,2. Verwitterte Tafeln. Natriumsalz perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 202°. Ist fast unlöslich. Das Lacton bildet sich bei der Acetylierung der Säure. Schmelzp. 183°.

l-Xylose-o-nitrophenylhydrazon[1]) $C_{11}H_{15}O_6N_3$. Lange rote Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 123°. Leicht löslich in Methylalkohol[1]).

d-Lyxose (Bd. II, S. 298).

Bildung: Bei der Elektrolyse der d-Galaktonsäure[2]).

l-Ribose (Bd. II, S. 299).

Bildung: l-Ribose bildet sich in geringen Mengen, wenn eine Lösung von 100 g l-Arabinose in 1 l Wasser mit 50 ccm Normalnatronlauge 4 Stunden auf 70° erwärmt wird[3]).

d-Ribose (Bd. II, S. 299).

Bildung: Bei der Hydrolyse der Triticonucleinsäure[4]). Die direkt aus der Pankreasdrüse nach Salkowski dargestellte Pentose erwies sich als d-Ribose[5]). Bei der Hydrolyse des Adenosins[6]).

Physiologische Eigenschaften: Ist gegen ein Gemisch von Muskelplasma und Pankreasextrakt indifferent[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D = -19{,}25°$[6]).

Weiteres über die Pankreaspentose[8]).

d, l-Ribose (Bd. II, S. 300).

Aus dem Harn einer 32jährigen russischen Jüdin ließ sich mittels Phenylhydrazin ein Osazon bereiten, welches aus 10proz., etwas Pyridin enthaltendem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 163—164° krystallisierte, die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_3N_4$ zeigte und vielleicht das Osazon der d, l-Ribose darstellt. Mit Diphenylhydrazin lieferte der Harn keinen Niederschlag[9]).

Pentosen, deren Konstitution unbekannt ist (Bd. II, S. 301).

Tetrodopentose[10]) $C_5H_{10}O_5$. Mol.-Gewicht gefunden 124. Entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Tetrodotoxin. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Eisessig und in abs. Alkohol in der Kälte. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. Schmeckt schwach süßlich. Schmilzt bei 280° noch nicht.

Methylpentosen (Bd. II, S. 301).

Nachweis: Wenn man Methylpentosen mit konz. Salzsäure (etwa 10 ccm) und reinem Aceton (1—2 ccm) 10 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit rot (etwa himbeerrot) und zeigt spektroskopisch ein scharfes, die D-Linie bedecken-

---

[1]) A. Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1424—1425 [1909].

[2]) C. Neuberg, L. Scott u. S. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 152—165 [1910].

[3]) W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma, Chemisch Weekblad **10**, 213—214 [1913].

[4]) P. A. Levene u. F. B. La Forge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3164—3167 [1910].

[5]) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3147 [1910].

[6]) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2703—2706 [1909].

[7]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 347—351 [1912].

[8]) C. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3501 [1910]. — Bruno Rewald, Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft **43**, 3502 [1910].

[9]) J. H. Elliott u. H. S. Raper, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 211—215 [1912].

[10]) Y. Tahara, Biochem. Zeitschr. **30**, 255—275 [1911].

des Absorptionsband; Pentosen geben bei gewöhnlicher Behandlung braune Flüssigkeiten ohne charakteristisches Spektrum. Der rote Körper läßt sich nicht durch die gewöhnlichen Mittel, wohl aber durch Kreosot oder Guajacol ausschütteln, deren Lösungen eventuell mit Eisessig zu verdünnen sind[1]).

l-Rhamnose (Isodulcit) (Bd. II, S. 303).

```
            CH · OH
   ┌─────────|
   |   H—C—OH
   O      |            2)
   |   H—C—OH
   |      |
   └─────—CH
          |
     OH · C · H
          |
          CH3
```

Bildung: Entsteht bei der Spaltung des aus Sapindus utilis darstellbaren Saponins mit Schwefelsäure neben d-Fructose und l-Arabinose[3]). Vielleicht entsteht bei der Hydrolyse des Solanins[4]).

Physiologische Eigenschaften: Wird von den Typhusstämmen ziemlich gleichmäßig, entweder nur leicht gerötet oder nicht verändert. Versuche mit Typhus A und B sowie mit Enteritis Gaertner in Rhamnosemucoselösungen ergaben ähnliche unregelmäßige Resultate wie bei Typhus[5]). Unter der Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol[6]). Wird durch Kaoliang-Chiu Hefe nicht vergoren[7]). Aus Rhamnose vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter allerdings in geringen Mengen Stärke zu bilden[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Dispersionskoeffizient der Drehung v/r in wässeriger Lösung ist 2,03, der kleinste, der bei irgendeiner Dispersionsbestimmung wahrgenommen wurde[9]). Die Lösung in Pyridin zeigt ein Maximum. Die Drehung ist stets negativ, weist aber, vom Maximum abgesehen, eine Veränderung in demselben Sinne auf, wie es bei wässerigen Lösungen der Fall ist; d. h. die Mutarotation erfolgt von links nach rechts. Der Dispersionskoeffizient v/r in Pyridin ist 2,21. In Ameisensäure (99,8%) dreht die Rhamnose anfänglich nach rechts, um aber dann über die Inaktivitätsgrenze hinaus ins Negative zu fallen, bis etwa nach 4—6 Tagen die Konstanz erreicht wird. Deutlich kommt hierbei eine sehr starke Einwirkung der Konzentration zum Ausdruck, indem mit zunehmendem Gehalt an Rhamnose die Drehung nach rechts verschoben wird. Dispersionskoeffizient v/r in Ameisensäure = 2,20[9]). Mit Chloral läßt sich keine Chloralose darstellen[10]).

Derivate: Monomethyl-l-rhamnose.[11]) Entsteht neben Tetramethyloquercetin bei der Methylierung von Quercetin mit Diazomethan. Konnte noch nicht rein dargestellt werden.

l-Rhamnoseanilid[12]) $C_{12}H_{17}O_4N$. Aus Rhamnose in 90proz. alkoholischer Lösung bei $1^1/_2$stündigem Kochen mit 5 Mol. Anilin und Eindampfen der Flüssigkeit unter vermindertem Druck. Rechtwinklige Prismen aus Alkohol + Petroläther. Schmelzp. 144°. Die Mutarotation ist $[\alpha]_D^{20} = +136,9° \rightarrow +77,1°$ in Alkohol.

Trimethyl-l-rhamnoseanilid[12]) $C_{12}H_{14}ON(OCH_3)_3$. Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 111—113°. Die Mutarotation ist $[\alpha]_D^{20} = +138,5° \rightarrow +16,9°$ ($c = 1,184$ in Alkohol); $[\alpha]_D^{20} = +138,5° \rightarrow +46,9°$ ($c = 1,215$ in Aceton).

[1]) L. Rosenthaler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **48**, 165—172 [1909].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].
[3]) E. Winterstein u. H. Blau, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 410—442 [1911].
[4]) Giuseppe Oddo u. Marcello Cesaris, Gazz. chim. ital. **41**, I, 490—534 [1911].
[5]) Fritz Ditthorn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **67**, 497—509 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1125.
[6]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.
[7]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912].
[8]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.
[9]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.
[10]) Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 466—502 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 732.
[11]) J. Herzig u. R. Schönbach, Monatshefte f. Chemie **33**, 673—681 [1912].
[12]) James Colquhoun Irvine u. David Mc. Nicoll, Journ. Chem. Soc. **97**, 1449—1456 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 793.

l-Rhamnose-o-carboxyanilid[1]) $C_{13}H_{17}O_6N$. Aus Rhamnose, in 80proz. Alkohol und Anthranilsäure. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 167—168°. Zeigt ungewöhnlich rasche Mutarotation $[\alpha]_D^{20} = +66,4 \rightarrow +51,2°$ in Methylalkohol; $[\alpha]_D^{20} = +42,9°$ in Alkohol; $[\alpha]_D^{20} = +148,2 \rightarrow +100,2$ in Pyridin.

Naphtholbenzylamino-l-rhamnose[2]) $C_{17}H_{13}ON : C_6H_{14}O_4$. Aus Rhamnose in wenig Wasser + Alkohol, und lösen bei gelinder Wärme von molekularen Mengen β-Naphtholbenzylamin, Abkühlen und Stehenlassen 2 Tage. Körnige, weiße Krystalle. Schmelzp. 192° unter Zersetzung.

l-Rhamnose diphenylmethan-dimethyldihydrazon[3]) $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_{12}O_4]_2$. Mol.-Gewicht: 548,36. Enthält 10,25% N. Aus den Komponenten in wässerig-essigsaurer oder wässerig-alkoholischer Lösung. Feines, spezifisch leichtes Pulver. Schmelzp. 163°. Kann durch Lösen in wenig Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden.

l-Rhamnose-phenylosazon.[4]) Schmelzpunkt beim raschen Erhitzen nicht ganz scharf gegen 185° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit, in der schon Zersetzung bemerkbar ist. 0,0307 g Substanz in Pyridin gelöst; Gesamtgewicht 1,3100 g, $d^{20} = 0,985$; $[\alpha]_{Auer}^{20} = +92,70°$ ± (1,6°).

d-Rhamnose.

Mol.-Gewicht: 164.
Zusammensetzung: 43,90% C, 7,32% H, 48,78% O.

$C_6H_{12}O_5$.

```
 ┌──────────────┐
 CH · OH        │
  |             │
OH—C—H          │
  |             O
OH—C—H          │
  |             │
 H—C────────────┘
  |
 H—C—OH
  |
 CH3
```

Derivate: d-Rhamnose-phenylosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4$. Mol.-Gewicht: 342,22. Schmelzpunkt beim raschen Erhitzen nicht ganz scharf gegen 185° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit, in der schon Zersetzung bemerkbar ist. 0,0305 g Substanz in Pyridin gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 1,2872 g; $d^{20} = 0,985$; $[\alpha]_{Auer}^{20} = -94,26°$[4]).

d, l-Rhamnose.

Derivate: Phenylosazon. Beim Zusammenbringen äquivalenter Lösungen von d- und l-Rhamnosephenylosazon in Pyridinlösung. Hat denselben Zersetzungspunkt wie die beiden Komponenten.

l-Isorhamnose[5]) = Isorhamnose (Bd. II, S. 308).

```
┌─────────CH · OH
│          |
│   OH—C—H
O          |
│    H—C—OH
│          |
└──────────C—H
           |
    OH—C—H
           |
          CH3
```

[1]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. 99, 161—168 [1911].
[2]) Mario Betti, Gazz. chim. ital. 42, I, 288—294 [1912].
[3]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 43, 1502 [1910].
[4]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 45, 3771 [1912].
[5]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 45, 3761—3773 [1912].

d-Isorhamnose[1]) (Isorhodeose)[2]) (Bd. II, S. 310).

Mol.-Gewicht: 164,10.
Zusammensetzung: 43,87% C, 7,37% H.

$$C_6H_{12}O_5.$$

```
        CH · OH
         |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾\
    H—C—OH                     \
         |                      >O 2)
   HO—C—H                      /
         |____________________/
    H—C
         |
    H—C—OH
         |
        CH3
```

Darstellung[2]): Rohes β-Methyl-d-isorhamnosid wird mit 10facher Menge 5 proz. Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Säure mit Bariumcarbonat entfernt, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Alkohol abgedampft. Der Sirup krystallisiert nach 8—12tägigem Stehen. Man löst jetzt die ganze Masse in Essigäther am Rückflußkühler, wobei ungefähr 140—150 ccm auf 1 g Sirup notwendig sind. Nach längerem Stehen scheidet sich der Zucker in Krystallen aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Harte farblose Krystalle, die meist kugelige Verwachsungen bilden; einfachere Formen deuten auf Zwillingsbildung. Schmilzt nach vorherigem Sintern nicht scharf gegen 139—140° (korr.) zu einem dicken Sirup[1]). Schmeckt süß, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in kochendem Aceton und Essigäther. Reduziert sehr stark Fehlingsche Lösung. Die wässerige Lösung zeigt starke Mutarotation. 0,1080 g Substanz in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 1,3067 g. $d^{20}/_4 = 1,023$. Die Drehung beträgt bei 20° und Natriumlicht in 1 dcm Rohr 5 Minuten nach der Auflösung + 6,2°, nach weiteren je 5 Minuten: + 5,95°, + 5,42°, +5,06°, + 4,72°, + 4,45°, + 4,20°. 1 Stunde nach der Auflösung + 3,40°, nach 2 Stunden + 2,65°, nach 3 Stunden + 2,51° konstant. Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20} = +73,33°$, Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = +29,69°$[1]). Liefert weder mit Methylphenyl-, noch mit p-Bromphenylhydrazin ein unlösliches Hydrazon. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gewicht: 1,2) bei 50—55° Xylo-trioxyglutarsäure. Wird der Zucker mit Bromwasser zunächst in d-Isorhamnonsäure überführt und dann dieselbe mit Pyridin umlagert, so liefert das Umlagerungsprodukt (Antirhamnonsäure) bei der Reduktion mit Natriumamalgam Antirhamnose, die bei der Blausäureaddition Methylpentosehexonsäuren gibt. Diese bilden mit Salpetersäure oxydiert Schleimsäure[2]). Bei der Oxydation mit Brom entsteht Isorhodeonsäure. — Behandelt man das sirupöse Calciumsalz der Säure in wässeriger Lösung mit 30 proz. Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von Ferriacetat, so entsteht die Methyltetrose

```
          H
          |   OH
 O\       |   |
 H/ C · C — C — CH(OH) · CH3
          |   |
          OH  H
```

Bei der Oxydation der Methyltetrose mit Salpetersäure (D. 1,2) wird l-Weinsäure erhalten[3]). Gibt bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfurol[1]).

Derivate: d-Isorhamnose-Benzoylverbindung[2]). Entsteht bei der Benzoylierung des Zuckers nach Schotten-Baumann als amorphes Produkt.

d-Isorhamnose-phenylosazon[2]) = d-Rhamnose-phenylosazon.

d-Isorhamnose-p-bromphenylosazon[2]). Schmelzp. 221 1/2—222°.

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3761—3773 [1912].

[2]) Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 819—824 [1911].

[3]) Emil Votoček u. Cyrill Kranz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3287 bis 3290 [1911].

Digitoxose (Bd. II, S. 278).

$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ [1]).

Methylpentosen unbekannter Natur (Bd. II, S. 310).

Isoliert aus den Hydrolysenprodukten des ätherischen Extraktes des Harzes der Wurzel von Ipomaea orizabensis mit Hilfe der Tetraacetylverbindung $C_{14}H_{20}O_9$. Nadeln aus 70proz. Alkohol, Schmelzp. 142—143°. $[\alpha]_D = +21,64°$ (0,7238 g in 20 ccm der Lösung in Chloroform). Das Osazon des Zuckers schmilzt bei 180—182° [2]).

5. Hexosen.

d-Glucose (Bd. II, S. 311).

```
      |‾‾‾‾‾‾‾‾|                        |‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
  H—C—OH       |                   OH—C—H       |
    |          |                      |         |
  H—C—OH       |                    H—C—OH      |
    |          O        und           |         O 3)
 HO—C—H        |                   OH—C—H       |
    |          |                      |         |
  H—C——————————                     H—C— — — — —
    |                                 |
  H—C—OH                            H—C—OH
    |                                 |
   CH2·OH                            CH2·OH
```

Mol.-Gewicht nach der Methode des osmotischen Druckes gemessen [4]): 199,0. Zur Geschichte [5]) der Glucose.

Vorkommen: Glucose in Früchten und Samen:

In unreifem Korn der Zuckerhirse (Sorghum saccharatum Pers.) [6])	18—20%
In den entschälten Körnern der Klebhirse (Panicum miliaceum var. Breitschneideri Kcke.) [7])	5%
In den Körnern mit Schale [7])	4,08%
In der Cocosmilch der unreifen Cocosnüsse [8])	4,58%
Schleche (Prunus spinosa) [9]) ganze Frucht in frischem, reifem Zustand	2,88%
„ „ „ ganze Frucht in überreifem Zustande	2,98%
„ „ „ auf Trockensubstanz der reifen Frucht berechnet	16,04%
„ „ „ auf Trockensubstanz der überreifen Frucht berechnet	20,75%
„ „ „ Früchte ohne Kerne reif	3,56%
„ „ „ Früchte ohne Kerne überreif	3,80%
„ „ „ ganze Frucht in frisch-reifem Zustande	2,59%
„ „ „ ganze Frucht in überreifem Zustande	5,82%
„ „ „ Trockensubstanz der reifen Frucht	14,44%
„ „ „ Trockensubstanz der überreifen Frucht	21,00%
„ „ „ Früchte ohne Kerne reif	3,19%
„ „ „ Früchte ohne Kerne überreif	7,43%
Im Fruchtfleisch von Spondias Mangifera Willd. [10])	1,68%

---

[1]) H. Hiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 4040—4043 [1905].
[2]) Frederick Belding Power u. Harold Rogerson, Journ. Chem. Soc. **101**, 1—26 [1912].
[3]) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 461 [1912].
[4]) Eugène Fouard, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 637—646 [1911].
[5]) B. Herstein, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **3**, 158—168 [1911].
[6]) Meunier, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **30**, 245 [1893].
[7]) Beutell u. Dafert, Chem.-Ztg. **11**, 136 [1887]. — Dafert, Landwirtschaftl. Jahrbücher **15**, 259 [1886].
[8]) van Slyke, Amer. Chem. Journ. **13**, 130 [1891]. — Hammerbach, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **18**, 472 [1875].
[9]) R. Otto u. W. D. Kooper, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 10 [1910].
[10]) Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897].

Averrhoa Carambola L.[1]	5,6%
Solanum Peckoltii Dam. et Loes.[2]	5,77%
„ Babisii Dun.	5,5%
„ Melongena L.[2]	0,83%
Tomate (Lycopersicum esculentum Mill.)[3]	1,12%
In den Samen von Gingko biloba[4]	1%
„ „ „ des Kissi-Pfeffer (Piper Famechoni Heck) neben 14,6% Wasser[5]	5,2%
„ „ Früchten der echten Kastanie (Castanea vesca Gaertn.)[6]	4—14%
„ „ unreifen (September) Galläpfeln von Quercus rubescens[7]	ca. 3%
„ „ reifen (September) Galläpfeln von Quercus rubescens[7]	15,7%
Im Fruchtfleisch von Zalacca edulis Bl. Malakka, Java[1]	2,4%
„ „ des Djakbaumes (Artocarpus integrifolia Lf.)[1]	1,14%
„ „ von Anona squamosa L.[1]	5,4%
„ „ „ Anona muricata L.[1]	5,05%
„ „ „ Anona reticulata L.[1]	6,2%
„ „ „ Advogado (Persea gratissima Gaertn., Laurus Persea L.)[1]	0,4%
In den Früchten des Tamarindenbaumes (Tamarindus indica L.)[1]	5,81%
Lansium domesticum Sack.[1]	1,67%
In der Frucht von Phyllanthus distichus[1]	0,33
Fruchtfleisch von Nephelium lappaceum L.[1]	2,25%
In der Frucht von Duris Zibethinus L.[1]	1,8%
Fruchtfleisch von Garcinia Mangostana L.[1]	1%
Fruchtfleisch von Flacourtia sapida Roxb.[1]	0,41%
In der Pulpa von Passiflora edulis[8]	7—8%
In der Pulpa von Passiflora amethystina[8]	2,1%
In der Pulpa von Passiflora setacea[8]	2,2%
Beere von Rubrachia glomerata Bg.[9]	etwa 10,65%
Frucht von Stenocalyx Michelii Bg.[9]	3,87%
Frucht von Myrciaria cauliflora Bg.[9]	etwa 6,28%
Beeren von Stenocalyx brasiliensis Bg.[9]	7%
Frucht von Psidium Guayana L.[1]	2,0%
Fruchtfleisch von Eugenia javanica Lam.[1]	3,2%
Frucht von Eugenia Jamba L.[9]	3,45%

Glucose in Blättern:

Weißkohl (Brassica oleracea capitata alba L.)[10]	2,93%
Saxifraga lingulata[11]	5,6%
Blätter von Rhododendron ferrugineum L.[12]	6,1%
In den Gallen der Blätter von Rhododendron ferrugineum L. erzeugt durch Exobasidium Vaccinii Woron.[12]	20,62%

Glucose in Wurzel, Rhyzomen usw.:

Im Wurzelstock des Kalmus (Acorus Calamus L.)[13]	0,76%
In der Zwiebel des Hundezahns (Erythronium Dens canis L.)[14]	9,5%

---

[1]) Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897].

[2]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 180 [1909].

[3]) Snyder, United States Experim Station Rec. **11**, 843 [1900].

[4]) U. Suzuki, Bull. College of Agric. Tokyo **4**, 350 [1900].

[5]) Barillé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1512 [1902].

[6]) Frear, Sweetser u. Fries, Report of Pennsylvania State College 1891, II. Teil. Agric. Experim. Station 173.

[7]) F. Koch, Archiv d. Pharmazie **233**, 48 [1895].

[8]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 343 [1909].

[9]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 1 [1903].

[10]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, **1**, 790.

[11]) Hooper, Pharmac. Journ. Transact. **1887**, 123.

[12]) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **34**, 311—319 [1913].

[13]) Thoms, Pharmaz. Centralhalle **29**, 290 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1912 [1888].

[14]) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie [3] **13**, 7 [1878]. — Fristedt, Upsala Läkaref Förhandl. **13**, 266 [1878].

In der Wurzel der Natterwurz (Polygonum Bistorta L.)[1]	0,45%
Im Saft der Runkelrübe[2] . . . ca.	0,4%
Im Saft der Zuckerrübe[3] . . . ca.	0,1%
Im Rhizom der gelben Teichrose (Nuphar luteum L.)[4]	5,9%
In den Blättern und im Rhizom der weißen Teichrose (Nymphea alba L.)[4]	5—6%
In der Wurzel von Paeonia peregrina Retz. neben 15,69% Wasser[5]	4—5%
In der Alaunwurzel aus Heuchera americana L.[6]	6%

Weiteres Vorkommen von Glucose: Der in den Narben von Crocus sativus L. (Safran) aufgefundene Zucker Crocose[7]) ist identisch mit d-Glucose[8]).

Im Blütennektar von Onobrychis sativa Lam.[9] . . . etwa	0,4%
Im Blütennektar von Robinia viscosa Vent.[9]	0,05%
In der Weidenmanna (Bide-Khecht), dem Blattsekrete der Bruchweide (Salix fragilis L.) in Persien[10]	17,5%
In der Eichenmanna (Gueze-elefi) als Sekret besonders der Blätter durch Insektenstich aus Quercus infectoria Oliv., Quercus mannifera Lindl., Quercus Vallonea Kotsch, Quercus persica Jaub. et Spach.[11]	48%
In der Eichenmanna neben 7,5% Wasser[10]	19%
In der Manna von Cotoneaster nummularia Fisch et Meyer (Persien, Afghanistan, Nordafrika)[10]	37,5%
In Eucalyptusmanna[10]) (Encalyptus Gunnii Hoock)	20,9%
Im Hopfen (Humulus Lupulus L.)[12]	3—4%

Glykose im Tierkörper: Unter 23 untersuchten pathologischen Körperflüssigkeiten fanden sich in 6 Fällen 0,25—2,13 g d-Glucose[13]). In Chylus- und Pseudochylusascitesflüssigkeiten wurde in einem Falle nachgewiesen[14]). In der cephalorachitischen Flüssigkeit 0,48 bis 4,53 g im Liter[15]).

Nach Oppler[16]) scheint das Vorkommen von Traubenzucker in normalem Harne zweifelhaft. Die Beweise für die Existenz der physiologischen Glucosurie, nämlich die Darstellung des Phenylglucosazons und der Glucosebenzoylverbindung, werden als nicht beweiskräftig erkannt und hinsichtlich der letzteren Tatsachen beigebracht, welche eine sekundäre Bildung der Glucose aus anderer Quelle, vor allem Glucosamin, in den Bereich des Möglichen rücken. Mit vergleichende Bestimmungsmethoden im Harn Gesunder ausgeführten Untersuchungen ergeben die Gegenwart von reduzierenden, inaktiven und durch Hefe zerstörbaren Substanzen in einer Konzentration, welche einem Traubenzuckergehalt von etwa 0,04% entspricht[4]). Zugleich wird aber bewiesen, daß der überhaupt mögliche Traubenzuckergehalt unter 0,01% in einem Falle unter 0,001% liegen muß. Traubenzucker in Konzentrationen, welche nicht sicher erkannt, oder wenn erkannt, als belanglos klinisch vernachlässigt werden, werden nur

[1]) Stenhouse, London, Edinburgh and Dublin philosoph. Magazin **1843**, Nr. 331. — v. Stein, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **1894**, 165.

[2]) C. Wehner, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911. S. 181.

[3]) Eylerts, Archiv d. Pharmazie **159**, 105 [1861]. — Krause, Pharmaz. Centralbl. **15**, 38 [1874].

[4]) Grüning, Beiträge zur Chemie der Nympheaceaen. Diss. Dorpat 1881; Archiv d. Pharmazie **20**, 589 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, R. 969 [1883]. — Harley, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 49 [1905]. — Pizzetti, Malpighia **18**, 106 [1904].

[5]) Dragendorff, Mandelin u. Johannson, Archiv d. Pharmazie **214**, 535 [1879].

[6]) Peacock, Amer. Journ. of Pharm. **63**, 172 [1891].

[7]) Rochleder u. Mayer, Journ. f. prakt. Chemie **74**, 1 [1858].

[8]) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 988 [1888]. — Schunk u. Marchlewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 349 [1894]. — Kastner, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **26**, 538 [1902].

[9]) v. Planta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 227 [1886].

[10]) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **46**, 427 [1908].

[11]) Ludwig, Archiv d. Pharmazie **193**, 32 [1870].

[12]) J. Behrens, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **21**, 40 [1898]. — Th. Remy, Wochenschr. f. Brauerei **16**, 424, 701 [1899].

[13]) Otto Sittig, Biochem. Zeitschr. **21**, 14—34 [1909].

[14]) R.-L. Mackenzie u. H. A. Schölberg, Quarterly Journ. of Med. **3**, 301—312 [1910]; **4**, 153—204 [1911].

[15]) W. Mestrezat, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 683—688 [1911].

[16]) Berthold Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 71—134 [1911].

unter normalen Verhältnissen gefunden und quantitativ bestimmt[1]). Vorkommen im Blut[2]). Der Glucosegehalt im Weißen des Hühnereies beträgt 0,55%, d. h. 4,47% der Trockensubstanz bzw. 4,64% der organischen Substanz. Der Glucosegehalt des Dotters des Hühnereies beträgt nur 0,27%. Rechnet man aber auf feste Substanz um, so zeigt sich, daß der Zuckergehalt im Eidotter sehr viel geringer ist als beim Albumen. Er beträgt nur 0,54% des Trockenrückstandes oder 0,55% der organischen Substanz[3]). Im Vogeleierklar befindet sich im Mittel 0,22%. Der Zuckergehalt im Hühnereierklar vermag beträchtlich zu wechseln; er macht 0,3—0,5% aus[4]).

Bildung: Aus dem Lecithin der Roggenkörner (Secale cereale L.), von Weizen (Triticum sativum Lmk.) ist durch Säurehydrolyse Glucose abspaltbar[5]). Glucose kann erhalten werden, wenn man zunächst Cellulose oder Holzstoff für sich allein unter Druck mit Dampf behandelt, wobei der größte Teil der hierbei entstehenden Essigsäure ausgetrieben wird, und dann die Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren (z. B. Salzsäure) unter Druck vornimmt[6]). Entsteht bei der Hydrolyse von Tannin mit 3proz. Schwefelsäure bei 100°, wie es die folgenden Zahlen beweisen[7]):

Benutztes Material	Dauer der Hydrolyse in Stunden	Glucose in Prozenten			
		Polarimetrisch	Titrimetrisch	Gravimetrisch	Durchschnitt
Gerbsäure „Kahlbaum"	5	—	—	0,5	0,5
	20	—	—	1,1	1,1
	24	1,3	2,2	2,5	2,0
	45	4,6	3,8	4,7	4,4
	60	5,8	6,9	7,6	6,8
	72	7,3	7,5	9,0	7,9
	87	5,0	6,4	7,9	6,4
Tannin Merck	8	—	—	2,6	2,6
	24	—	—	4,9	4,9
	72	5,3	7,4	8,3	7,0
Tannin Merck gereinigt durch Lösen in Äther	8	3	4	—	3,5
Tannin Merck gereinigt durch Extraktion mit Essigäther aus der mit Alkali neutralisierten wässerigen Lösung	18	—	—	3,2	3,2
	72	5,9	6,0	8,4	6,8
Gerbsäure „Kahlbaum" nach derselben Methode gereinigt	24	3,1	3,1	3,3	3,2
Gerbsäure „Kahlbaum" über das Kaliumsalz gereinigt	51	7,5	6,8	7,6	7,3
Gerbsäure „Kahlbaum" mit 11proz. Schwefelsäure gespalten	24	4,6	6,8	7,3	6,2

Darstellung (Bd. II, S. 313): Geschichtliches über Fabrikation[8]).

Nachweis der Glucose (Bd. II, S. 313): Mit normalen, zuckerfreien Harnen kann man stets starke positive Trommersche Probe bekommen, wenn man zunächst Kupfersulfatlösung und erst dann Natronlauge hinzufügt. Vor dieser Abweichung von der Trommer-

[1]) Berthold Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie 75, 71—134 [1911].
[2]) L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 37, 47—49 [1911].
[3]) Kenji Kojo, Zeitschr. f. physiol. Chemie 75, 1—12 [1911].
[4]) Carl Th. Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie 80, 430—473 [1912].
[5]) Winterstein u. Hiestand, Zeitschr. f. physiol. Chemie 47, 496 [1906]. — E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie 55, 338 [1908].
[6]) Wallace Patten Cohoe, Toronto, Canada, D. R. P. 253 219 vom 22. Sept. 1910 (4. Nov. 1912).
[7]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 45, 925 [1912].
[8]) J. Dujardin, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et de Distill. 27, 833 [1910]; Chem. Centralbl. 1910, I, 1817.

schen Vorschrift muß deshalb gewarnt werden[1]). Weiteres über Trommersche Probe[2]). Goldsobel und Sonnenberg[3]) geben folgende Vorschrift für die Böttger-Nylandersche Probe[4]): Je 20 ccm der zu prüfenden und der mit 10 T. Wasser verdünnten Flüssigkeit werden mit je 2 ccm des Nylanderschen Wismutreagens (mit 8% oder zweckmäßiger 12,5% Natronlauge) versetzt, die Kolben 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, die Niederschläge heiß filtriert, mehrmal mit Wasser durchgewaschen und auf die geringste Schwärzung des Filters geprüft. Der Kontrollversuch mit verdünnter ursprünglicher Lösung ist notwendig, da die Reaktion bereits bei einem Zuckergehalt von 5% versagt[3]). Eine Modifikation der Reduktionsmethode hat Stutterheim[5]) vorgeschlagen. Im Harn durch die Osazonprobe[6]). Im Harn mit Safraninprobe[7]). Nachweis im Harn mit o-Nitrophenylpropiolsäure, wobei in Gegenwart von Glucose Indigo entsteht[8]). Weitere Versuche über Nachweis im Harn[9]). Reagenzien zum Harnzuckernachweis[10]).

Mikrochemischer Nachweis für bakteriologische Zwecke: Je 1 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in Glycerin, einer etwa normalen Kalilauge und einer verdünnten Essigsäure werden auf einem hohlgeschliffenen Objektträger mit 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung vermischt, mit einem Deckgläschen bedeckt und in einen Dampftrockenschrank gestellt bis Osazonbildung eintritt, was bei 0,1 proz. Zuckerlösungen etwa nach 1stündigem Erhitzen und nachherigem Abkühlen stattfindet. Es ist so ein mikrochemischer Nachweis der Glucose bis zu einer Konzentration von 0,5% ermöglicht[11]).

Bestimmung (Bd. II, S. 314): Eine kritische Studie über Zuckeranalysen mittels den Kupferreduktionsmethoden hat Peters[12]) veröffentlicht, wobei ein Heizapparat vorgeschlagen wird, wobei die zu reduzierenden Proben in 120 Sekunden von 35° auf 95° erhitzt werden[12]). Eine Übersicht über die verschiedenen Vorschriften zur Herstellung der Fehlingschen Lösung hat Lüning[13]) veröffentlicht. Über die Fehlingsche Lösung s. die Arbeit von Rosenkranz[14]). Bei Gegenwart von Pepton liefert die Reduktionsmethode mit Fehlingscher Lösung zu hohe Werte. Wenn man das Kupferoxydul nachträglich in Kupferrhodanür umwandelt, oder wenn man das Pepton vorher mit Phosphorwolframsäure entfernt, so erhält man richtige Werte[15]). Die Reduktionsmethode auszuführen ist in Gegenwart von Fischleim nicht möglich. Deshalb muß letzterer mittels Quecksilberchlorids oder Ammoniummolybdats zunächst entfernt werden[16]).

Kendall[17]) hat eine Reduktionsmethode ausgearbeitet, wobei die Salicylsäure das Alkalitartrat der Fehlingschen Lösung ersetzt[17]). Die Resultate der Bertrandschen Methode werden durch die Gegenwart der 4—8fachen Menge Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Asparagin, Asparaginsäure, Betain, Glutamin, Harnstoff und Pepton nicht wesent-

---

[1]) Fr. N. Schulz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 121—128 [1912].

[2]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **79**, 164—170 [1912].

[3]) A. Goldsobel u. E. Sonnenberg, Kosmos **35**, Radziszewski-Festband 571—584 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1095.

[4]) Nylander, Journ. d. Russ. physikal.-chem. Gesellschaft **8**, 175 [1883]; Chem. Centralbl. **1884**, 330.

[5]) G. A. Stutterheim, Pharmac. Weekblad **48**, 1201—1204 [1912].

[6]) Andreas Otto, Pharmac. Weekblad **45**, 809—813 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 351.

[7]) Neumann Wender, Anleitung zur Untersuchung des Harnes. Wien 1890. S. 33. Biochem. Zeitschr. **28**, 523—524 [1910].

[8]) H. Bottu, Bull. des sciences Pharmacol. **16**, 399—401 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1280. — W. Weitbrecht, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **46**, 766—768 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 225.

[9]) Gösta Pohmannson, Biochem. Zeitschr. **19**, 281—290 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 871.

[10]) Johs. Schmidt, Pharmaz. Centralhalle **50**, 700—701 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1497.

[11]) Leonhard Felsinger, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **14**, 1039—1103 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1742.

[12]) Amos W. Peters, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **34**, 928—954 [1912].

[13]) O. Lüning, Chem.-Ztg. **36**, 121 [1912]; Apoth.-Ztg. **27**, 91—92 [1912].

[14]) W. Rosenkranz, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 426—434.

[15]) Alessandro Bernardi, Biochem. Zeitschr. **41**, 160—164 [1912].

[16]) Alessandro Bernardi, Biochem. Zeitschr. **43**, 275—279 [1912].

[17]) E. C. Kendall, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **34**, 317—341 [1912].

lich beeinflußt[1]). Fillinger[2]) hat durch Vereinigung des Pavyschen mit dem Bangschen Verfahren gute Ergebnisse erzielt. Nach einem neueren Vorschlag von Bang[3]) wird statt Kaliumrhodanat Kaliumchlorid angewendet. Allerdings vermag Kaliumchlorid relativ erheblich weniger Cuprooxyd in Lösung zu halten. Dies kommt aber neben den Vorteilen der Haltbarkeit und der leichten und billigeren Darstellung der Lösungen nicht in Betracht. Ein weiterer erheblicher Fortschritt kann dadurch erzielt werden, daß nach dem neueren Verfahren nicht das überschüssige Kupferoxyd, sondern direkt das gebildete Cuprooxyd titriert werden kann. Man braucht also nicht einmal den Titer der verwandten Kupferlösung genau festzustellen, und die zu ihrer Bereitung nötigen Salze können auf der Handwage grob abgewogen werden. Die Methode erfordert Eiweißfreiheit der zu messenden Lösung und das Fehlen sonstiger jodbindender Substanzen. Bei der Titration des Zuckers im Harn ist zu beachten, daß man nur bis zum ersten Farbenumschlag titriert und die langsam nachschleppende Entfärbung nicht beachtet[3]).

Nach Benedict[4]) löst man 200 g krystallisierte Soda, 200 g Natriumcitrat und 125 g Kaliumthiocyanat in etwa 800 ccm heißem Wasser, filtriert, löst 18 g Kupfersulfat in etwa 100 ccm Wasser, gießt die Kupferlösung unter Umrühren in die Citratlösung ein, fügt 5 ccm einer 5proz. Ferrocyankaliumlösung hinzu und verdünnt auf 1 l. Man bringt 25 ccm von diesem Reagens in eine Porzellanschale, fügt 10—20 g krystallisierte Soda und etwas Bimsstein hinzu, erhitzt zum Sieden und läßt die zu untersuchende Flüssigkeit zufließen, bis die blaue Farbe der Kupferlösung vollständig verschwunden ist. 25 ccm der Lösung entsprecher 0,05 g Glucose. Durch Titration mit Cyankalium[5]). Nordhoff hat die Rupp-Lehmannsche[6]) jodometrische Methode nachgeprüft und gefunden, daß die Bestimmung am exaktesten ist, wenn die zu untersuchende Lösung auf einen Gehalt von 0,3—0,45% Zucker verdünnt ist[7]).

Durch Abänderung der Methode von Lehmann[8]) erhielt Grimbert[9]) dieselben genauen Resultate wie nach dem Verfahren von Bertrand.

Bestimmung durch Gärung: Apparate zur Bestimmung der Glucose durch Gärung haben Breddin[10]), Weidenkaff[11]) und Gregor[12]) vorgeschlagen.

Nach Lohnstein[13]) ist das von Weidenkaff[14]) vorgeschlagene Gärungssaccharometer unbrauchbar. Der Präzisionsgärungssaccharometer von Söhle[15]) erlaubt eine Genauigkeit der Zuckerbestimmung, die den durch Polarisation ermittelten Werten konkurriert[15]).

Colorimetrische Methoden: Ein auf der Bangschen Methode beruhendes colorimetrisches Verfahren haben Autenrieth und Tesdorpf ausgearbeitet[16]). Eine colorimetrische Methode auf Grund der Farbenreaktion mit α-Naphthol und Schwefelsäure haben Reicher und Stein[17]) vorgeschlagen. Durch die nach dem Prinzip von Moore-Heller vorgeschlagenen Verfahren von Zechandelaar erhaltenen colorimetrischen Werte sind von der Wirklichkeit ganz abweichend[18]).

---

[1]) M. Rosenblatt, Bull. des Sc. Pharmacol. **19**, 411—413 [1912]; Biochem. Zeitschr. **43**, 478—480 [1912].

[2]) Franz von Fillinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, 605—607 [1911].

[3]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **49**, 1—8 [1913].

[4]) Stanley R. Benedict, Journ. of Biol. Chemistry **9**, 57—59 [1911].

[5]) Ch. Müller, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **29**, 71—72 [1911].

[6]) Rupp-Lehmann, Apoth.-Ztg. **24**, 73—75 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 876.

[7]) B. Nordhoff, Apoth.-Ztg. **27**, 8—9 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 445.

[8]) Lehmann, Pharmaz. Post **30**, 331 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 233.

[9]) L. Grimbert, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 105—109 [1913]; Bull. de la Soc. chim. [4] **13**, 117—120 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1067.

[10]) Heinrich Breddin, Calau, D. R. P. Kl. 6b, Nr. 206 399 vom 1. April 1908 (1. Febr. 1909).

[11]) E. Weidenkaff, Apoth.-Ztg. **26**, 1034—1035 [1911]; Pharmaz. Post **44**, 1098—1099 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 459.

[12]) Georg Gregor, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **50**, 163—164 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1746.

[13]) Theodor Lohnstein, Allg. med. Centralztg. **81**, Nr. 37—41 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 486.

[14]) Weidenkaff, Apoth.-Ztg. **26**, 1034 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 459.

[15]) Söhle, Chem.-Ztg. **35**, 871 [1911].

[16]) W. Autenrieth u. Th. Tesdorpf, Münch. med. Wochenschr. **37**, Nr. 34 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1333.

[17]) K. Reicher u. E. H. Stein, Biochem. Zeitschr. **37**, 321—344 [1911]; **38**, 344 [1912].

[18]) F. Goldmann, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 223—240 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 153.

Eine colorimetrische Methode mit dem Almen - Nylander - Reagens zur Bestimmung von Zucker im Harn hat Järvinen [1]) ausgearbeitet.

Die colorimetrischen Methoden von Reicher und Stein [2]), Hasselbach und Lindhard [3]), Autenrieth und Tesdorpf [4]), Wender [5]), Wacker [6]), Forchbach und Severin [7]) für Bestimmung der Glucose in Harn bzw. Blut sind noch nicht als exakte und zuverlässige Methoden zu betrachten [8]).

Bestimmung im Harn: Eine Zusammenstellung der wichtigsten Bestimmungsmethoden der Glucose im Harn hat Thomann [9]) gegeben. Über den Wert der zur Bestimmung des Harnzuckers verwendbaren Methoden hat Funk [10]) veröffentlicht. Nach Glucosezusatz zum Harn wird der zugesetzte Zucker nach der Bertrandschen Methode quantitativ wiedergefunden [11]). Nach Zusatz von konz. Harnsäure, Kreatinin- und Urochromlösungen zu einer Zuckerlösung addieren sich die einzelnen Reduktionen, ohne Kupferoxydul in Lösung zu halten. In verdünnten Lösungen dagegen entsteht ein Verlust. Das ist der Grund, weswegen diese Substanzen im Harne bei der Reduktionsmethode nicht mitbestimmt werden. Außerdem wäre möglich, daß der physikalische Zustand (kolloidale Natur) dieser Stoffe im Harne bei der Reduktion eine Rolle spielt [11]). Zur Klärung des Harnes empfiehlt May [12]) die Ausfällung mit Phosphorwolframsäure und nachherige Entfernung der Phosphorwolframsäure mit Barytwasser. Bestimmung nach Bang: Die Gegenwart von Salzsäure stört nicht. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,5 ccm Hydroxylaminlösung, was weniger als 0,001 g Zucker ausmacht. Die Reduktion des normalen Harnes ist nicht mehr als 0,2% Zucker. Dieser Gehalt kann bei Diabetikern vollständig vernachlässigt werden. Es darf nicht übersehen werden, daß nicht mehr als 0,06 g Zucker in 10 ccm Harn titriert werden können, der Harn also entsprechend verdünnt werden muß [13]). Weiteres zur Bangschen Bestimmung [14]). Zur Entfärbung des Harns gibt Bang [15]) zu 18 ccm Harn + 2 ccm 95—97 proz. Alkohol einen Teelöffel Blutkohle, schüttelt durch und filtriert sofort. Durchschnittlich werden 50% der reduzierenden Stoffe hierdurch entfernt [15]).

Eine alkalische Safraninlösung wird in der Wärme von Traubenzucker und mehreren anderen Zuckerarten reduziert, wodurch sie entfärbt wird. Die Reaktion läßt sich zu quantitativer Zuckerbestimmung des Harns benutzen und bietet mehrere Vorzüge: sie erfordert keine vorhergehende Ausfällung von Eiweiß; ferner ist die Eigenreduktion des Harns selbst ohne Entfärbung wesentlich geringer (etwa $^1/_4$) als bei den übrigen Zuckerbestimmungen, da Harnsäure und Kreatinin alkalische Safraninlösung nicht reduzieren [16]).

Eine Abänderung des Verfahrens von Reischauer bei der Titration des Zuckers im Harn hat Gaebel [17]) vorgeschlagen.

Versuche nach der Arsenjodmethode [18]) hat Bornemann ausgeführt. Bestimmungen mit dem Weidenkaffschen Präzisionsgärungssaccharometer [19]).

---

[1]) K. K. Järvinen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **52**, 14—15 [1912].
[2]) Reicher u. Stein, Münch. med. Wochenschr. **1910**, 1031.
[3]) Hasselbach u. Lindhard, Biochem. Zeitschr. **29**, 416 [1910].
[4]) Autenrieth u. Terdorpf, Münch. med. Wochenschr. **1910**, 1780.
[5]) Wender, Biochem. Zeitschr. **28**, 523 [1910].
[6]) Wacker, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 197 [1910].
[7]) Forchbach u. Severin, Zentralbl. f. Stoffwechsel u. inn. Sekretion **1911**, Nr. 2 u. 5.
[8]) Berthold Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 71—134 [1911].
[9]) Thomann, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **47**, 673—678 [1909].
[10]) Casimir Funk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 507—511 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1130.
[11]) Casimir Funk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 72—75 [1910].
[12]) Clarence E. May, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 81—83 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1057.
[13]) Ivar Bang, Pharmaz. Ztg. **56**, 436 [1911].
[14]) A. C. Andersen, Biochem. Zeitschr. **15**, 76—94 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 319; Biochem. Zeitschr. **26**, 157—164 [1910]; **37**, 262—265 [1911].
[15]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **38**, 168 [1912].
[16]) K. A. Hasselbach u. J. Lindhard, Biochem. Zeitschr. **27**, 273—295 [1910].
[17]) G. Otto Gaebel, Apoth.-Ztg. **25**, 614—615 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1332.
[18]) F. M. Litterscheid u. J. Bornemann, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 2423—2427 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 200.
[19]) Georg Gregor, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **46**, 419—420 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 988.

Um Traubenzucker in Konzentrationen innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze der qualitativen Reaktionen erkennen und quantitativ durch Polarisation und Reduktion vor und nach der Gärung bestimmen zu können, wird Harn mit Phosphorwolframsäure, Bleiacetat und Schwefelwasserstoff entfärbt, wobei gleichzeitig störende reduzierende, Kupferoxydul in Lösung haltende und linksdrehende Substanzen entfernt werden. Um Fehler bei der polarimetrischen Bestimmung, hervorgerufen durch die Bildung optisch aktiver Substanzen aus Traubenzucker beim Gärungsprozeß, zu vermeiden, wird eine Hilfsbestimmung mit Traubenzuckerzusatz eingeführt[1]). Die Reduktionsbestimmung nach Bertrand läßt, als „fraktionierte Reduktion" ausgeführt, störende, reduzierende Stoffe neben Glucose erkennen und der Menge nach schätzen. Das Verfahren gibt für Traubenzucker theoretisch zu hohe Werte. Die polarimetrische Bestimmung ist als Grundlage der Traubenzuckerbestimmung im Harn zu wählen. Mit beiden Methoden im Harne von Geisteskranken ausgeführte Bestimmungen bestätigen die Überlegenheit der polarimetrischen Methode. Das Vorkommen von Traubenzucker in einem Teil der untersuchten Harne und damit die Lehre von dem Traubenzuckergehalt des normalen Harnes erscheint zweifelhaft[1]).

Eine colorimetrische Methode für die Bestimmung von Glucose im Harn haben Autenrieth, Gerhard Müller[2]) und Tesdorff[3]) ausgearbeitet.

Bestimmung im Blut: Möckel und Frank[4]) empfehlen die Anwendung der Bertrandschen Methode in dem nach Michaelis und Rona mit kolloidalem Eisenhydroxyd enteiweißtem Blutplasma. Eine Abänderung des Verfahrens von Möckel und Frank[5]) für Bestimmung des Blutzuckers in kleinen Blutmengen haben Rolly und Oppermann[6]) vorgeschlagen. Tachau[7]) sowie Möckel und Frank[8]) haben Vereinfachungen der direkten Bestimmungsmethoden der Glucose im Blut vorgeschlagen. Diese Methoden sind aber nur auf Kosten der Zuverlässigkeit auszuführen[9]).

Herzfeld[10]) befreit Blut oder Blutserum mit einer Metaphosphorsäurelösung quantitativ vom Eiweiß und titriert im Filtrat den Zucker auf Zusatz von Alkali beim Erhitzen und einer eingestellten Methylenblaulösung[10]).

Eine Übertragung des Reinigungsverfahrens und der Bestimmungsmethoden im Harn nach Oppler[11]) auf das Blut, führt zu dem Ergebnis, daß die färbenden, linksdrehenden und Cuprooxyd in Lösung haltenden Substanzen des Blutes (Serum) gegenüber den Fällungsmitteln weitgehende Analogien mit entsprechenden Substanzen des Harnes aufweisen, und daß für die Bestimmung des Traubenzuckers im Blut hinsichtlich der Verwertung der einzelnen Bestimmungen im Harn gewonnenen Erfahrungen unverändert gelten[11]).

Um die neben Glucose im Blut vorkommenden reduzierenden Substanzen festzustellen, wird allgemein die Glucose durch Vergärung entfernt, sodann die Restreduktion bestimmt. — Meyer[12]) zeigt, daß nach der Vergärung reiner, verdünnter Glucoselösungen von einer dem Blutzucker entsprechenden Konzentration ganz wechselnde Drehungen und Reduktionen auftreten können und daß man Purine, Aminosäuren, vielleicht auch Pentosen nachweisen kann. Diese Substanzen stammen aus der Hefe und wechseln in Art und Menge je nach Menge, Rasse, Ernährungszustand der Hefe. Sie können zu ganz falschen Schlüssen hinsichtlich der Natur der Restreduktion führen[12]).

Zur colorimetrischen Bestimmung der Glucose im Blut haben Forschbach und Severin eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß man die colorimetrische Abnahme der

---

[1]) Berthold Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 71—134 [1911].
[2]) W. Autenrieth u. Gerhard Müller, Münch. med. Wochenschr. **58**, Nr. 17; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1380.
[3]) W. Autenrieth, Gerhard Müller u. Tesdorff, Münch. med. Wochenschr. **37**, Nr. 34; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1381.
[4]) K. Möckel u. E. Frank, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 323—329 [1910].
[5]) K. Möckel u. E. Frank, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 219 [1910]; **69**, 85 [1910].
[6]) Fr. Rolly u. Fr. Oppermann, Biochem. Zeitschr. **48**, 50—63 [1913].
[7]) Tachau, Deutsches Archiv f. klin. Med. **102**, 597—605 [1912].
[8]) K. Möckel u. E. Frank, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 323 [1910]; **69**, 85 [1910]; **70**, 129, 291 [1910]; **71**, 157 [1910].
[9]) Berthold Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 71—134 [1911].
[10]) E. Herzfeld, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 420—424 [1912].
[11]) Berthold Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 71—134 [1911].
[12]) Paul Meyer, Biochem. Zeitschr. **50**, 362—368 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 89.

Farbstärke einer gemessenen Quantität Bangscher Lösung unter der Einwirkung des Blutzuckers feststellt[1]). Weitere Versuche zur Bestimmung im Blut[2])[3]).

Mikrobestimmung im Blut: Wenige Tropfen Bluts, in üblicher Weise der Ohrvene oder Fingerkuppe entnommen, werden in ein Stückchen Löschpapier von bekanntem Gewicht aufgesaugt und auf einer Torsionswage (nach Hartmann und Braun) schnell gewogen. Durch Übergießen des in ein Reagensglas gebrachten Papierstückchens mit kochender saurer Salzlösung koaguliert alles Eiweiß auf dem Papier, während die leicht löslichen Stoffe herausdiffundieren und schließlich mit einigen Kubikzentimetern Wasser herausgewaschen werden können. Zur Mikrobestimmung des Blutzuckers koaguliert man mit essigsaurer Kaliumchloridlösung. In dieser Lösung wird dann der Zucker nach der neueren Modifikation der Bangschen Methode ermittelt[4]).

Über die Bestimmung in Leder haben Parker und Blockey[5]) veröffentlicht; s. noch die Arbeit von Bennet[6]).

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 316). Untersuchungen über Blutzucker: Nach den Untersuchungen von Rona und Michaelis[7]) an Hunden enthalten die Blutkörperchen erhebliche Mengen Glucose. Der Gehalt des Serums und der Blutkörperchen an Zucker ist manchmal fast gleich, in anderen Fällen sehr deutlich verschieden. Die Differenzen sind sämtlich in dem Sinne, daß in den Blutkörperchen weniger Zucker ist[7]). In der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fälle von Hyperglykämie waren die Blutkörperchen stärker, in der Minderzahl schwächer als das Serum an dem abnorm hohen Zuckergehalt beteiligt; die Blutkörperchen nehmen an den Schwankungen des Blutzuckergehaltes teil[8]). Sowohl die Blutkörperchen als das Serum des Kaninchenblutes enthalten reduzierende Stoffe. Bei den Blutkörperchen ist deren Menge 0,07—0,08%, beim Serum 0,27% als Glucose berechnet. Diese Reduktion entspricht bei den Blutkörperchen keinem Traubenzucker. Aller Zucker kommt im Serum vor; der Gehalt ist im Serum etwa 0,22%. Nach Aderlaß steigt die Reduktion sowohl in den Blutkörperchen wie im Serum. Bei den Blutkörperchen erreicht die Reduktion Werte bis 0,14%, im Serum bis zu 0,66%. Auch nach dem Aderlaß kommt die ganze Zuckermenge im Serum vor: 0,54%. Nach Vergiftung mit Phlorrhizin ist die Verteilung der reduzierenden Stoffe wie im Normalblut. Bei Adrenalinvergiftung ist die Verteilung etwa wie beim Aderlaßblut. Ein Teil des Zuckers existiert wahrscheinlich im zirkulierenden Blute in gebundener Form[9]).

Nach Lyttkens und J. Sandgren[10]) enthalten die Blutkörperchen keinen oder so gut wie keinen Traubenzucker, und die ganze Glucosemenge (durchschnittlich 0,06%) befindet sich im Serum. Beim Säugling scheint dieser Wert recht variabel zu sein. Die Restreduktion der Blutkörperchen ist beim Menschen und Kaninchen übereinstimmend, etwa 0,06%; der Gehalt des Blutes an Zucker ist bei Kaninchen viel höher: 0,22%. Beide Blutarten enthalten „virtuellen" Zucker, der beim Kochen bei schwach saurer Reaktion freigemacht wird. Entgegengesetzte Befunde von Michaelis und Rona[11]) sind auf das von diesen Forschern geübte Verfahren (Polarisation) zurückzuführen. Neben dem freien Blutzucker findet sich im Blute der sogenannte virtuelle Blutzucker[10]), der sich erst bei Einwirkung von Mineralsäuren abspaltet. Ein Teil desselben wird nach Zerstörung der glykolytischen Fermente durch $^1/_4$stündiges Erwärmen auf 58° durch die Einwirkung von Invertase oder Emulsin in Freiheit gesetzt. Die in Freiheit gesetzte Zuckermenge ist bei einem frischen Hund geringer als bei einem, dessen physiologisches Gleichgewicht erheblich gestört ist. Eine deutliche Steigerung zeigt

---

1) Forschbach u. Severin, Centralbl. f. d. ges. Physiol. u. Pathol. d. Stoffwechsels **1911**, Nr. 16; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 341—348 [1912].

2) J. J. R. Macleod, Journ. of Biol. Chemistry **5**, 443—452 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1440.

3) Dengo Takahashi, Biochem. Zeitschr. **37**, 30—33 [1911].

4) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **49**, 19—39 [1913].

5) J. Gordon Parker u. J. R. Blockey, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **31**, 268—269 [1912].

6) Hugh Garner Bennet, Collegium **1909**, 289—290; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1015.

7) P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **16**, 60—67 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1170. — B. Oppler u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. **13**, 121—131 [1908].

8) Adolf Hollinger, Biochem. Zeitschr. **17**, 1—12 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1897.

9) H. Lyttkens u. J. Sandgren, Biochem. Zeitschr. **26**, 382—390 [1910].

10) H. Lyttkens u. J. Sandgren, Biochem. Zeitschr. **31**. 153—158 [1911].

11) Michaelis u. Rona, Biochem. Zeitschr. **16**, 60 [1909].

sich nach einer Injektion von Amylase, Pankreatin, Pankreas und Leberextrakt, Phlorrhizin und Glucose. Unterschiede im arteriellen oder venösen Blut ließen sich nicht feststellen[1]). Der Blutzuckergehalt der Frösche ist im Mittel 0,809%[2]).

Die roten Blutkörperchen der bis jetzt untersuchten Säugetiere (Mensch, Hund, Katze, Kaninchen) enthalten Traubenzucker[3]). Es sind beim Menschen Fälle bekannt, in denen die roten Blutkörperchen mehr Traubenzucker enthalten als das Plasma[3]).

Im Blute normaler Frösche läßt sich nach der Methode von Michaelis und Rona kein Zucker nachweisen. Nach Anoxybiose können geringe Mengen, etwa 0,07%, im Blute auftreten. Geringe Mengen Zucker können nach Anoxybiose im Harn auftreten. Ihre Quantität ist gering. Sie finden sich meistens erst 6 Stunden nach beendigter Anoxybiose, können aber auch ganz fehlen. Sofort nach Anoxybiose ausgedrückter Harn ist meist zuckerfrei[4]). Verschiedene Blutarten verhalten sich gegen Glucoselösungen verschieden. Die roten Blutkörper von Gans, Kaninchen, Schwein und Hammel sind nicht durchgängig für Glucose und enthalten auch im nativen Zustande keine irgendwie erheblichen Zuckermengen. Rinder- und Hundeerythrocyten nehmen etwas Glucose auf, wahrscheinlich durch Diosmose, wobei die Permeabilität bei verschiedenen Individuen (Hund) nicht immer die gleiche ist. Bei Hunden läßt sich manchmal die Permeabilität künstlich durch wiederholte Aderlässe herabsetzen, was wahrscheinlich mit der vollständigen oder relativen Impermeabilität junger, regenerierter Blutkörper zusammenhängt[5]).

Der Zuckergehalt der Blutkörperchen zeigt eine charakteristische Verschiedenheit bei verschiedenen Tieren. Der Umfang der Glykolyse im Blut der verschiedenen Tiere steht in gesetzmäßiger Beziehung zu dem Zuckergehalt der Blutkörperchen. Die Glykolyse ist am stärksten in denjenigen Blutarten, deren Erythrocyten am zuckerreichsten sind (Mensch, Hund); sie ist gering beim Rinderblut, dessen rote Blutkörperchen relativ arm an Zucker sind, und sie sinkt beim Hammel- und Schweineblut, entsprechend dem äußerst geringen oder gar fehlendem Zuckergehalt der Erythrocyten, auf einen äußerst geringen Wert oder bis auf Null herab[6]). Nach Masing[7]) ist der Zuckergehalt der Blutkörperchen der Ausdruck ihrer mehr oder minder großen Durchlässigkeit für Zucker. Demnach ist anzunehmen, daß der Grad der Glykolyse abhängig ist von der Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für Zucker, und als weitere notwendige Folgerung, daß der Abbau des Zuckers im Blut eine Funktion der roten Blutkörperchen ist[6]).

Rolly und Oppermann[8]) beschrieben den Blutzuckergehalt nach der von den Verfassern vorgeschlagenen Methode (s. Bestimmung). Die Blutentnahme erfolgte morgens am nüchternen Patienten. Die Zuckerwerte für das mittels Fluornatrium ungerinnbar gemachte Plasma lagen zwischen 0,078 und 0,107%, im Mittel bei 0,096%, für das Gesamtblut zwischen 0,062 und 0,088%, im Mittel bei 0,076%. In 3 Versuchen, in denen das Volumen der Blutkörperchen gemessen war, berechnet sich ihr Zuckergehalt zu 0,029, 0,037 und 0,047%[8]). Durch künstliche, mittels Glühlichtbädern hervorgerufene Steigerung der Körpertemperatur, wird der Blutzuckergehalt sowohl beim gesunden Menschen wie beim Zuckerkranken in gesetzmäßiger Weise beeinflußt. Mit dem Ansteigen der Temperatur parallel steigt der Zuckergehalt sowohl im Gesamtblut wie im Plasma. Die Zunahme des Zuckers im Gesamtblut übertraf stets die im Plasma. Mit dem Absinken der Temperatur auf normale Höhe fällt auch der Zuckergehalt des Gesamtblutes und, beim normalen Menschen, auch der des Plasmas. Beim Diabetiker dagegen nimmt hierbei der Plasmazucker zunächst nicht zu, um dann erst allmählich abzusinken. Die Abnahme des Zuckers der Blutkörperchen erfolgt schneller als die Zunahme beim Temperaturanstieg. Die bei künstlicher Temperaturerhöhung auftretende Hyperglykämie wird in ihrem Verlauf durch den wechselnden Zuckergehalt der Blutkörperchen geregelt[9]). Die Vergleichung der auf dem Mont Blanc, in Chamonix und in Paris an Kaninchen ausgeführten Bestimmungen ergab für den Zuckergehalt und für die glykolytische Kraft des

---

1) R. Lépine u. Bonlud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 110—112 [1913].

2) M. Loewit, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 1—41 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 570.

3) E. Frank u. A. Bretschneider, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 226—233 [1912].

4) Ernst J. Lesser, Zeitschr. f. Biol. **60**, 388—398 [1913].

5) Ernst Masing, Archiv f. d. ges. Physiol. **149**, 227—249 [1912].

6) Adam Loeb, Biochem. Zeitschr. **49**, 413—425 [1913].

7) Masing, Archiv f. d. ges. Physiol. **149**, 227 [1912].

8) Fr. Rolly u. Fr. Oppermann, Biochem. Zeitschr. **48**, 187—199 [1913].

9) Fr. Rolly u. Fr. Oppermann, Biochem. Zeitschr. **48**, 200—216 [1913].

Blutes eine Verminderung in der Höhe und eine Zunahme in der Tiefe. Die Tiere überleben eine Abnahme der hämatischen Glucolyse von 60% nicht[1]).

Der Zuckergehalt des Transfusionsblutes der künstlich durchbluteten Kaninchenleber geht während der ersten 10—20 Minuten der Durchleitung bedeutend in die Höhe; nachher bleibt er konstant oder sinkt langsam ab. Abkühlung und Hemmung der Sauerstoffzufuhr wirken zuckertreibend. Eine ähnliche Wirkung hat die oxydationshemmende Cyanwasserstoffsäure auf die Zuckermobilisation. Stärker läßt sich der Leberzucker durch Adrenalin mobilisieren. Die zuckertreibende Wirkung ist nicht nur eine Oxydationshemmung, denn andere oxydationshemmende Gifte, wie Bariumchlorid, Magnesiumchlorid, Arsentrioxyd und Formaldehyd steigern den Blutzucker nicht[2]).

Underhill[3]) hatte den höheren Zuckergehalt des Blutes während der Salzglucosurie beobachtet.

Fieberhafte Erkrankungen der verschiedensten Art bewirken eine, mitunter beträchtliche Steigerung des Blutzuckergehaltes. Diese Vermehrung geht jedoch nicht parallel der Temperatursteigerung[4]).

Unkomplizierte Nierenentzündungen führen nicht zur Vermehrung des Blutzuckers. Wenn, wie das häufig der Fall ist, bei Nephritis Hyperglykämie vorkommt, so ist diese in der Regel durch andere, gleichzeitig vorhandene, pathologische Zustände bedingt. Als solche kommt neben Urämie, Dyspnöe und verschiedenen Toxinwirkungen besonders Arteriosklerose in Betracht, die für sich allein Erhöhung des Blutzuckergehaltes bewirken kann. Die Höhe des Blutdruckes spielt für die Entstehung einer Hyperglykämie keine Rolle. Bei nichtarteriosklerotischen Gehirn- und Rückenmarkserkrankungen zeigt der Blutzuckergehalt wechselndes Verhalten[5]). Bei Anämien stärkeren Grades ist der Blutzuckergehalt meist erhöht, während bei den leichteren normale oder an der oberen Grenze des Normalen befindliche Blutzuckerwerte gefunden werden. Ebenso lassen sich bei Basedowschen Erkrankungen nur in schweren Fällen erhöhte Blutzuckerwerte feststellen. Bei der Addisonschen Krankheit ist der Blutzuckergehalt entweder normal oder abnorm verhindert, letzteres scheinbar dann, wenn die Krankheit schwer und eine Wirkung infektiöser oder toxischer Momente nicht beteiligt ist. Bei Eklampsie und Skorbut wurden erhöhte Blutzuckerwerte gefunden, die zum Teil wohl durch ein toxisches Agens bewirkt waren. Ebenso wurde eine Erhöhung des Blutzuckergehaltes bei Myasthenie und Gangrän festgestellt. Bei Lebererkrankungen und Magendarmerkrankungen kommt es nur dann zu einer Vermehrung des Blutzuckers, wenn toxische Momente mitwirken[6]). Diuretin und Caffein vermehren den Glucosegehalt des Blutes[7]). Der Blutzuckergehalt wird weder durch Phlorrhidzininjektion bei mit Glykogen gemästeten Hunden, noch durch verschiedene Ernährung in auffallender Weise beeinflußt. Bei 2 Hunden mit Glykogenmästung und Phlorrhidzininjektion sank der Blutzuckergehalt auf die Hälfte des Normalwertes. Auch Tiere mit Ochsenfleischfütterung ohne Phlorrhizingabe und mit Schweineschmalzfütterung und langdauernder Phlorrhizingabe weichen nicht sehr von dem normalen Wert ab[8]). Nach totaler Entfernung des Pankreas kann der Blutzuckergehalt weit über die Norm erhöht sein, ohne daß Zucker durch die gesunden Nieren ausgeschieden wird. Unter dem Einfluß der Kälte steigt die Glucosurie nicht. Muskelarbeit bewirkt Sinken des Zuckergehaltes im Harn und gleichzeitig Abnahme des Blutzuckergehaltes[9]). Sowohl die Unterdrückung der Nierensekretion durch die Verabreichung von Natriumtartrat, wie auch die Ausschaltung der Nieren durch Abbindung bewirkt im allgemeinen ein Ansteigen des Zuckergehaltes des Blutes[10]). Höber[11]) studierte die Verteilung des Blutzuckers bei einigen Formen

---

[1]) Raoul Bayeux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 449—451 [1910].

[2]) Ernst Masing, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **69**, 431—457 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1933.

[3]) Frank P. Underhill, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 407—408 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 842.

[4]) Fr. Rolly u. Fr. Oppermann, Biochem. Zeitschr. **48**, 259—267 [1913].

[5]) Fr. Rolly u. Fr. Oppermann, Biochem. Zeitschr. **48**, 268—277 [1913].

[6]) Fr. Rolly u. Fr. Oppermann, Biochem. Zeitschr. **48**, 471—479 [1913].

[7]) D. Noel Paton u. E. P. Cathcart, Journ. of Physiol. **42**, 179—188 [1911].

[8]) Peter Junkersdorf, Archiv f. d. ges. Physiol. **131**, 306—313 [1910].

[9]) A. Hesse u. L. Mohr, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **6**, 300—306 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 376.

[10]) Frank P. Underhill, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 15—26 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2130.

[11]) Rudolf Höber, Biochem. Zeitschr. **45**, 207—220 [1912].

der experimentellen Glucosurie. In allen Fällen kann von parallelen Schwankungen des Plasmazuckers und des Blutkörperchenzuckers nicht die Rede sein. Die Blutkörperchen scheinen die Zufuhr und Ausfuhr des Zuckers von sich aus aktiv zu regeln. Bei der Adrenalinglykämie verschließen sie sich der Zuckerzufuhr in merklichem Grade, so daß die Zuckervermehrung fast allein das Plasma betrifft. Bei der alimentaren Glykämie, sowie der Glykämie nach Pankreasexstirpation, scheint das gleiche zuzutreffen[1]). Nach subcutaner Injektion von Caffeinpräparaten (Natrium, Theobrominosalicylicm und Natriumcoffeinosalicylicum) an Kaninchen tritt etwa 1 Stunde nach der Injektion eine schnelle Steigerung des Blutzuckergehaltes ein, die bis zur 2. Stunde ihr Maximum erreicht hat. Je nach der zugeführten Menge bleibt dieser Maximalwert längere oder kürzere Zeit bestehen und sinkt dann allmählich ab. Das Maximum beträgt im allgemeinen etwa 0,25%. In den Fällen, wo Krämpfe auftreten, steigen die Blutzuckerwerte mit dem Einsetzen der Krämpfe und der Asphyxie plötzlich sehr hoch an, um unmittelbar danach ebenso rapid wieder abzusinken[2]). Wurde Hunden subcutan 0,05 g Hydrazinsulfat pro Kilogramm Körpergewicht injiziert, so sank der Zuckergehalt des Blutes ganz beträchtlich. Bei Kaninchen trat in einigen Fällen die gleiche Wirkung ein, in anderen Fällen nicht. Wurden einem Hunde, welcher subcutan Hydrazinsulfat in der genannten Dosis erhalten hatte, 2 Tage später 5 g Glucose pro Kilogramm Körpergewicht subcutan injiziert, so erfolgte stets der Tod des Hundes[3]). Versuche von Andersson[4]) an Kaninchen zeigen, daß der Blutzuckergehalt unverändert bleibt, wenn die Blutentnahme unmittelbar nach dem vorhergehenden Aderlaß stattfindet; bereits nach 5 Minuten steigt die Blutzuckerkonzentration beträchtlich an[4]). Der Zucker der Blutkörperchen nimmt an der Aderlaßhyperglucämie einen bedeutenden Anteil[5]). Der Gehalt an reduzierender Kraft im Blut und Harn ist an anästhetisierten Hunden bei künstlicn hervorgerufener Asphyxie ungefähr der gleiche, wie der durch Reizung des Splanchnicus major erhaltene. Nach Aufhebung der Asphyxie hält die Hyperglucämie, die Glucosurie und die Diurese noch einige Zeit an. Die durch Curare erzeugte Hyperglucämie kann nur durch intensive künstliche Atmung und Sauerstoffatmung gehoben werden. Durch Ausschaltung der Leber aus der Zirkulation entsteht bei normalen und mit Curare behandelten Tieren Hyperglucämie[6]). Nach Reizung des linken Splanchnicus konnte nach Verlauf einer halben Stunde eine mehr oder weniger ausgesprochene Hyperglucämie beobachtet werden. Die Harnmenge und die Menge an reduzierender Substanz wird gesteigert. Bei mehrstündigem Reiz erreicht die Hyperglucämie ein Maximum und fällt dann wieder. Das gleiche Verhalten zeigen die Diurese und die Glucosurie. Der Eintritt der maximalen Hyperglucämie ist bei den einzelnen Tieren verschieden[7]). Die Blutzuckersteigerung kommt noch zustande nach doppelseitiger Splanchnotomie und nach doppelseitiger Nierenexstirpation. Sie ist also nach Nishi[8]) die Folge einer direkten Wirkung der Blutentziehung auf die Leber. Reizung des Splanchnicus beim Hunde verursacht zwar eine merkliche Steigerung des reduzierenden Vermögens des aus der Vena cava kommenden Blutes, steigert aber das glykogenolytische Vermögen von Leberextrakten in keiner Weise[9]). Michaelis und Rona[10]) unternahmen, den osmotischen Druck des freien Zuckers im Blute zu messen, ohne eine Osmose eintreten zu lassen, indem sie in Versuchsreihen frisches Blut gegen isotonische Salzlösung diffundieren ließen, der eine kleine, genau bestimmte Zuckermenge zugesetzt war. Die nach 24 Stunden ausgeführte Zuckerbestimmung in der Außenflüssigkeit ergab in allen Fällen eine Änderung des Zuckergehaltes (bald Zu-, bald Abnahme), ausgenommen bei demjenigen Versuch, wo die Konzentration des zugesetzten Zuckers gleich der des freien, diffusiblen Zuckers im Blute war. Der osmotische Partialdruck des Zuckers wurde demnach gemessen, indem er kompensiert wurde. Der durch diese „Kompensationsmethode" gewonnene Wert für den Zucker stimmte mit dem direkt an dem frischen Blut gewonnenen Wert überein; damit ist der

[1]) Rudolf Höber, Biochem. Zeitschr. **45**, 207—220 [1912].
[2]) Thor Stenström, Biochem. Zeitschr. **49**, 225—231 [1913].
[3]) Frank P. Underhill, Journ. of Biol. Chemistry **10**, 159—168 [1911].
[4]) Nils Andersson, Biochem. Zeitschr. **12**, 1—7 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 954.
[5]) Peter Rona u. Dengo Takahashi, Biochem. Zeitschr. **30**, 99—106 [1911].
[6]) J. J. R. Macleod, Amer. Journ. of Physiol. **23**, 278—302 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 868.
[7]) J. J. R. Macleod, Amer. Journ. of Physiol. **22**, 373—396 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, [illegible].
[8]) M. Nishi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 186—19[illegible] [1909]; Chem. Centralbl. **[illegible]**, II, 1758.
[9]) J. J. R. Macleod u. R. G. Pearce, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 403—421 [1911].
[10]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **14**, 476—483 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 202.

direkte Beweis geliefert, daß derjenige Zucker, den wir in der Blutflüssigkeit bestimmen, freier, echt gelöster Zucker ist[1]). Die Versuche von Rona und Döblin[2]) zeigen, daß die roten Blutkörperchen in ihrem natürlichen Medium für Glucose durchgängig sind. Mit Hilfe der Mikromethode der Blutzuckerbestimmung von Bang haben Bang und Stenström[3]) den Zuckergehalt des Blutes bei Asphyxien verschiedenen Ursprungs gemessen. Die Versuche wurden an Kaninchen angestellt, die mit Curare, Kobragift, Kohlensäure oder Kohlenoxyd vergiftet oder durch Wasserstoffzufuhr oder Tracheakompression asphyktisch gemacht wurden. Eine asphyktische Hyperglykämie kann zwar vorkommen; sie ist indessen stets gering und nicht zu vergleichen mit der Hyperglykämie nach Adrenalininjektion oder beim Zuckerstich. Daß die in letzterem Fall eintretende starke Zuckervermehrung im Blut, wie einige Autoren glauben, durch die begleitende Asphyxie bedingt sei, ist demnach auszuschließen. Die asphyktische Hyperglykämie hat nichts mit der Kohlensäurevergiftung zu tun, denn eine solche kann ohne Hyperglykämie und eine Hyperglykämie kann ohne Kohlensäureanhäufung im Blut verlaufen. Eine Asphyxie führt nur dann zu Hyperglykämie, wenn es sich um eine akute, forcierte Vergiftung handelt. Eine langsam fortschreitende, mit Asphyxie verlaufende Vergiftung führt nicht zu Hyperglykämie, selbst wenn sie den Tod des Tieres bedingt. Bei der akuten Asphyxie ist die Zuckerbildung eine Folge der Erregung des Nervensystems; sie verläuft daher parallel mit den asphyktischen Konvulsionen nervösen Ursprungs. Konvulsionen allein, wie überhaupt wahrscheinlich jede Muskelarbeit, bedingen keine Hyperglykämie. Die Hyperglykämie bei der Strychninvergiftung ist unabhängig vom Auftreten der Krämpfe. Die Hyperglykämie bei Menschen in mit Asphyxie verbundenen Krankheiten ist eher durch die Intoxikation als durch die Asphyxie bedingt[3]).

Glucose im Harn: Die Reduktion des normalen Harns wurde von Funk[4]) in 20 Fällen jeden Geschlechts und Alters nach Bertrand zwischen 0,002—0,042% Glucose gefunden[4]), was den Zahlen von Lavesson[5]) und Bohmansson[6]) und wahrscheinlich auch dem wirklichen normalen Zuckergehalt entsprechen würde. Der Zuckergehalt des Harns der Wöchnerinnen ist durchschnittlich 0,17% gegen den normalen 0,03%, oder 2,16 g Zucker pro Tag gegen den normalen 0,317 g. Der Zucker macht 44,2—55,6% der Totalreduktion aus. Die tägliche absolute Zuckerausscheidung ist in den verschiedenen Untersuchungsreihen sehr variabel[7]). Die Ausscheidung des Zuckers beim Epileptiker ist unregelmäßig und schwankend. Sie dauert viel länger als beim Gesunden. Die epileptischen Anfälle modifizieren die Ausscheidung der Glucose nicht in dem Sinne, daß sie ein Maximum oder ein Minimum erzeugen. Eingabe von Bromkalium nähert die Ausscheidung der Glucose beim Epileptiker den normalen Ausscheidungsverhältnissen[8]). Die Gesamtliteratur über das Auftreten von Glykosurie bei Geisteskranken befindet sich in der Arbeit von Knauer und Schulz[9]).

Pollak gibt folgende Einteilung der experimentellen Glucosurien: A. Glucosurie infolge Nierenwirkung, a) ohne Hyperglucämie (Phlorrhizin), b) mit oder ohne Hyperglucämie (Nierengifte, Uran, Cantharidin). B. Glucosurie infolge Hyperglucämie, a) unabhängig vom Glykogengehalt der Organe (Pankreasdiabetes), b) abhängig vom Glykogengehalt und bedingt durch Sympathicusreizung. α) Zentrale Sympathicusreizung (analog der Piqûre): Kaffein, Strychnin, sensible Nervenreizung, Asphyxie. β) Periphere Sympathicusreizung: Adrenalin, Asphyxie. Diese Einteilung stützt sich zum Teil auf die Untersuchungen anderer Autoren, zum Teil auf das vom Verfasser geprüfte Verhalten einiger glucosurischer Mittel nach Splanchicotomie. Erzeugte ein Mittel nach Splanchicotomie Glucosurie, so war eine zentrale Wirkung ausgeschlossen. Kaffeinglucosurie kam nach Splanchicotomie nicht mehr zustande. Adrenalin und Uran wirkten auch nach Splanchicotomie noch glucosurisch. Die Versuche waren an Kaninchen ausgeführt[10]).

---

[1]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **14**, 476—483 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 202.

[2]) P. Rona u. A. Döblin, Biochem. Zeitschr. **31**, 215—220 [1911].

[3]) J. van Bang u. Thor Stenström, Biochem. Zeitschr. **50**, 437—450 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 72.

[4]) Casimir Funk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 72 [1910].

[5]) Lavesson, Biochem. Zeitschr. **4**, 40 [1907].

[6]) G. Bohmansson, Biochem. Zeitschr. **19**, 281 [1909].

[7]) Helga Grönwall, Biochem. Zeitschr. **40**, 145—151 [1912].

[8]) Florence u. Clément, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 146—149 [1909].

[9]) Knauer u. Schulz, Allgem. Zeitschr. f. Psych. **66**, Heft 5.

[10]) Leo Pollak, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 376—386 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 2092.

Die subcutane, intramuskuläre oder intraperitoneale Injektion einer wässerigen Lösung von 0,02—0,05 g Phlorrhizin erzeugt bei Fröschen eine 9—10tägige starke Zuckerausscheidung. Wird der Harn eines phlorrhizindiabetischen Frosches konzentriert und einem zweiten Frosch injiziert, so erkrankt auch dieser an Diabetes. War den Fröschen vor Injektion des Phorrhizins die Leber exstirpiert worden, so tritt die Diabetes, wenn auch in abgeschwächter Form, dennoch ein[1]).

Die Größe der Zuckerausscheidung bei verschiedenen Hunden ist individuell ganz verschieden und unabhängig vom Körpergewicht, deshalb müssen die Versuche an demselben Tier angestellt werden. Nach Injektion von 0,001 g Phlorrhizin tritt bei gesunden Hunden stets Diabetes ein. Die Größe der Zuckerausscheidung ist am niedrigsten. im nüchternen Zustande und nach Fettzufuhr, stärker nach Fleischnahrung, noch stärker nach Fütterung von Stärke und hauptsächlich Glucose[2]). Lusk[3]) setzte mit Phlorrhizin behandelte Tiere der Kälte aus und ließ dieselben mechanische Arbeit verrichten und konstatierte einen erhöhten Fettstoffwechsel. Das Verhältnis von Glucose : N blieb das gleiche. Auch bei hungernden Hunden zeigte sich keine Änderung, ausgenommen die Möglichkeit, daß das Körperglykogen sich in Glucose umwandelt[3]). Glutaminsäure wird durch intravenöse Injektion an Hunden mit totaler Phlorrhizinglucosurie in Glucose übergeführt. 5 g Glutaminsäure ergaben eine Steigerung in der Zuckerausscheidung von mindestens 3,38 g[4]). Die Zuckerausscheidung eines phlorrhizinierten Hundes, dessen Milz exstirpiert wurde, war gleich derjenigen der anderen phlorrhizinierten Hunde[5]). Die durch Phlorrhizin hervorgerufene Diurese hat keinen Einfluß auf die Kochsalzausscheidung. Wird die Diurese durch Natriumnitratinjektion vermehrt, so findet keine entsprechende Steigerung der Phlorrhizinglucosurie statt[6]). Parnas und Baer untersuchten einige Verbindungen auf ihre Fähigkeit, die Zuckerausscheidung phlorrhizinvergifteter Kaninchen zu erhöhen und in der überlebenden Schildkrötenleber Glykogen zu bilden. Glykolaldehyd, Glykolaldehyddicarbonsäure, Glycerinsäure, Milchsäure und Äthylenglykol waren zuckerbildend, dagegen wurde keine Zuckerbildung beobachtet bei β-Oxypropionsäure, α-Oxybuttersäure, Glykolsäure, Brenztraubensäure, α, β-Oxybuttersäure und Glyoxylsäure[7]). Bei phlorrhizinisierten Tieren trat eine Herabsetzung der Glucosurie und der Acidose nach Verfütterung von l-Arabinosetrioxyglutarsäure, Xylotrioxyglutarrsäure, Zuckersäure und Glutarsäureimid ein; sie blieb aus nach Verfütterung von Zuckersäure, Schleimsäure, Glutarsäurediamid, l-Arabonsäure, d-Gluconsäure und Glucuronsäure[8]). Untersuchungen an phlorrhizindiabetischen Hunden zeigten, daß Alkohole mit ungerader Zahl C im Molekül (Methylalkohol, n-Propylalkohol, Glycerin, n-Amylalkohol) fast immer eine Erhöhung der Zuckerausscheidung bewirken; nur beim Propylalkohol ist die Erhöhung nicht regelmäßig. Die Alkohole mit 3 und 5 C-Atomen zeigten regelmäßig auch eine Verminderung der N-Ausscheidung, der Methylalkohol aber nur bei gleichzeitiger Verabreichung von n-Valeriansäure und in geringem Maße. Die untersuchten Alkohole mit gerader Zahl C-Atome im Molekül bewirkten keine Erhöhung der Zuckerausscheidung (Alkohol, Äthylenglykol, n-Butylalkohol, Erythrit). Auch n-Valeriansäure (mit Alkali) bewirkte keine Vermehrung der Zuckerausscheidung; Zucker- und N-Ausscheidung waren etwas vermindert. Gärungsmilchsäure (mit Alkali) bewirkte eine leichte Erhöhung der Zuckerausscheidung bei geringer Verminderung der N-Ausscheidung. d, l-Alanin ergab eine leichte Erhöhung der Zuckerzahl mit Erhöhung der N-Zahl. Olivenöl bewirkte in einem Falle eine Erhöhung der Zuckermenge, im zweiten nicht. In beiden Fällen war die N-Ausscheidung etwas erhöht[9]). Phlorrhizinisierte Hunde erhielten subcutan Ameisensäure, n-Buttersäure, n-Valeriansäure, n-Caprylsäure und n-Heptylsäure. Die Versuche zeigten, daß Valeriansäure und Heptylsäure in Glucose umgewandelt wurden und als solche zur Ausscheidung gelangten; als Zwischenprodukt wurde

---

[1]) Erich Leschke, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1910**, 437—450.

[2]) Max Roth, Biochem. Zeitschr. **43**, 10—30 [1912].

[3]) Graham Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **22**, 163—173 [1908].

[4]) Graham Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **22**, 174—178 [1908].

[5]) J. H. Austin u. A. J. Ringer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 139 [1913].

[6]) O. Loewi u. E. Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 57—63 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 899.

[7]) J. Parnas u. Julius Baer, Biochem. Zeitschr. **41**, 386—418 [1912].

[8]) Julius Baer u. Léon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1—34 [1911].

[9]) Paul Höckendorf, Biochem. Zeitschr. **23**, 281—303 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 947.

offenbar Propionsäure gebildet[1]). Nach subcutaner Injektion oder Verabfolgung per os von Propionsäure an phlorrhizinisierte Hunde wurde diese quantitativ in Glucose umgewandelt und als solche ausgeschieden[2]). Entgegen den Angaben von Baer und Blum[3]) beeinflußt Glutarsäure die Ausscheidung von Glucose bei Phlorrhizindiabetes nicht[4]). Nach subcutaner Injektion von Natriumtartrat ist die Glucosemenge bei phlorrhizinisierten und normalen Hunden und Kaninchen wesentlich vermindert. Diese Erscheinung beruht auf einer durch das Natriumacetat bewirkten Schädigung der Nieren und hat mit der Phlorrhizindiabetes nichts zu tun[5]). In allen Versuche von mit Phlorrhizin vergifteten Kaninchen und Hunden wurde nach subcutaner Zufuhr von Brenztraubensäure als Natriumsalz das Auftreten von „Extrazucker" vermißt; dagegen wurde die Beobachtung gemacht, daß, besonders bei Kaninchen, die Injektion der Brenztraubensäure zu einer Herabsetzung der Zuckerausscheidung, aber auch der Stickstoffausfuhr führt. Diese Erscheinung ist der sekretionhindernden toxischen Wirkung der Brenztraubensäure zuzuschreiben. Im Blute eines Phlorrhizinhundes wurde nach Brenztraubensäureinjektion eine starke Hyperglykämie gefunden[6]). Phlorrhizinisierten Hunden wurden subcutan verschiedene Aminosäuren injiziert. Die von den Hunden ausgeschiedene Zuckermenge war gesteigert, wenn man ihnen Serin, Cystein, Ornithin oder Arginin injiziert hatte; dagegen beeinflußten Valin, Leucin, Isoleucin, Lysin, Histidin, Phenylalanin und Tryptophan die Zuckerausscheidung nur wenig oder gar nicht[7]). Sweet und Ringer[8]) untersuchten die Zuckerausscheidung durch phlorrhizinisierte Hunde mit Eckscher Fistel. Dieselbe unterschied sich in keiner Weise von der durch phlorrhizinisierte Hunde ohne Ecksche Fistel. Auch auf die Bildung von Extraglucose aus Glykokoll hatte die Fistel keinerlei Einfluß. Phlorrhizindiabetes tritt erst dann, wenn ein Tier seine Kohlenhydratvorräte aus der Nahrung nicht ergänzt, in seiner ganzen Eigenart hervor. Der dabei herrschende niedrige Blutzuckergehalt spricht für die renale Natur des Diabetes. Da trotz einer progressiven Schädigung des Kohlenhydratsynthetisierungsvermögens der Leber, z. B. nach Phosphorvergiftung, eine reichliche Zuckerausfuhr weiterbesteht, und da die Blutzuckerwerte dabei niedrig bleiben, so nehmen Frank und Isaac[9]) eine in der Niere sich vollziehende Synthese von Zucker an. Die Phlorrhizinvergiftung bewirkt, daß die Niere den Zucker nicht mehr für ihren eigenen Stoffwechsel verwenden kann, weil sie ihn mehr fixieren, d. h. zum integrierenden Plasmabestandteile machen kann. Deswegen wird sie für die Glucose durchlässig oder sezerniert sie[9]).

An phlorrhizinvergiftete, mit kohlenhydrathaltiger Nahrung gefütterte Kaninchen verfütterte Acetonkörper (Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure) vermögen die Zuckerausscheidung im Harn zu steigern. Trotz aller Unregelmäßigkeit der Zuckerkurven hebt sich diese Steigerung in allen Versuchen deutlich aus[10]).

Bei vergleichender Fleisch- und Caseinfütterung haben sich beim Phlorrhizinhunde Unterschiede in der Zuckerausscheidung und wahrscheinlich auch in der Zuckerbildung zugunsten des Caseins ergeben[11]). Im maximalen Phlorrhizindiabetes wurden am möglichst glykogenarmen Hund bei annähernd gleichem Eiweißumsatz Fettsubstitutionen durch Äthylalkohol ausgeführt. Die Zucker- und Stickstoffwerte des Harns und des Verhältnisses Zucker zu Stickstoff zeigte während der Substitution keine Schwankungen, die auf eine Entstehung von Zucker aus Fett schließen lassen[12]). Das Ansteigen des Proteinstoffwechsels bei Phlorrhizinglucosurie kann zum Teil auf die in diesem Zustande herrschende Hyperglucämie zurück-

[1]) A. J. Ringer u. J. Jonas, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 43—52 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1295.

[2]) A. J. Ringer, Journ. of Biol. Chemistry **12**, 511—515 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1678.

[3]) Baer u. Blum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 80 [1907]; **11**, 102 [1907]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1 [1911].

[4]) A. J. Ringer, Journ. of Biol. Chemistry **12**, 223—226 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1391.

[5]) Frank P. Underhill, Journ. of Biol. Chemistry **12**, 115—126 [1912].

[6]) Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. **49**, 486—501 [1913].

[7]) H. D. Dakin, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 321 [1913].

[8]) J. E. Sweet u. A. J Ringer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 135—138 [1913].

[9]) E. Frank u. S. Isaac, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 293—328 [1911].

[10]) H. Chr. Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73** 176—191 [1911].

[11]) Paul Rohmer, Zeitschr. f. Biol. **34**, 457—475 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 754.

[12]) Felix Lommel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 1—9 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 898.

geführt werden. Die Verabreichung von Glucose in kleinen Mengen wirkt bei Phlorrhizintieren eiweißsparend, obwohl die gesamte Glucose im Harn ausgeschieden und nicht verbrannt wird. Bei Pankreasdiabetes steigt der Eiweißstoffwechsel nicht so stark an, wie bei Phlorrhizindiabetes. Die Verabreichung von Glucose bei Pankreasdiabetes ist ohne eiweißsparende Wirkung[1]).

Stiles und Lusk[2]) gaben ein Verdauungsprodukt von Pankreas und Fleisch, das nur Aminosäuren enthielt, einem Hund, der Phlorrhizin erhalten hatte, und fanden eine Ausscheidung von „Extradextrose", welche ungefähr 40% der eingegebenen Menge betrug. Diese Experimente stellten den synthetischen Ursprung des Zuckers aus Protein sicher fest. Knopf[3]) gab einem Hund, der täglich 3 Injektionen von Phlorrhizin erhalten hatte, 50 g Asparagin. Wenn man annimmt, daß das Asparagin vollständig resorbiert wurde, kann man berechnen, daß 20,55 g Glucose daraus entstanden seien. Halsey[4]) fütterte Leucin an verschiedene Hunde, die Phlorrhizin erhalten hatten, und kam zu dem Schluß, daß Leucin nicht in Glucose verwandelt werden kann. Lusk[5]) fand, daß wenn 20 g Glutaminsäure eingegeben werden, die Ausscheidung von Extradextrose im Harn 13,5 g betrug, und schloß, daß 3 Kohlenstoffatome der Glutaminsäure in Glucose verwandelt werden. Andere Versuche, die über Zufuhr von Aminosäuren bei Phlorrhizinglucosurie veröffentlicht werden, widersprechen sich in ihren Resultaten[6]) und sind von geringem Wert wegen der ungeeigneten Methode, die Glykosurie zu erzeugen.

Bei phlorrhizinvergifteten, glykogenfreien Hunden, sowohl im Hungerzustande als auch bei Fettnahrung, sind zwischen Stickstoff und Zuckerausscheidung insofern genetische Beziehungen vorhanden, als nach dem Tode Stickstoff und Zuckerausscheidung im allgemeinen zunehmen. Trotzdem kann der im Phlorrhizindiabetes von glykogenfreien Hunden ausgeschiedene Zucker nicht aus dem Eiweißumsatz allein abgeleitet werden; vielmehr berechtigen die hohen Werte für den Zuckerstickstoffquotienten zu der Annahme, daß auch das Fett als Zuckerquelle in Betracht zu ziehen ist. Hierfür sprechen auch die Beobachtungen, daß bei Hunden mit Fettfütterung, die beim Tode noch reichliche Mengen Körperfett aufweisen, die Stickstoff- und Zuckerausscheidung sinkt. Auch mit Glykogen gemästete Hunde verhalten sich insofern anders, als bei ihnen bei längerer Phlorrhizingabe die Zuckerausscheidung ab-, die Stickstoffausscheidung dagegen zunimmt. Die höchste Stickstoff- und Zuckerausscheidung zeigen phlorrhizinvergiftete Hunde, die bis zum Tode reichlich mit Kohlenhydrat und Eiweiß ernährt werden.

Sowohl bei Phlorrhizin wie bei Phloretinglucosurie der Kaninchen tritt eine Vermehrung der Leberdiastase ein. Die Adrenalinglucosurie bei Kaninchen kann mit gesteigerter diastatischer Kraft der Leber einhergehen. Beim Pankreasdiabetes des Hundes fand sich die Leberdiastase vermindert. Beim Diabetes des Menschen scheint eine Verminderung zu fehlen[7]).

Um unter dem Einfluß von Phlorrhizin Zucker zu bilden, bedarf das Nierengewebe Glykogen, welches von einer normalen Leber geliefert wird. Demgemäß entstand bei mehreren Tuberkulösen mit gesunden Nieren, aber sehr vorgeschrittenen Leberstörungen, keine Phlorrhizinglucosurie. Diese trat nur ein, wenn den Kranken subcutan reines Glykogen eingegeben wurde. Glucosurie entsteht bei lebergesunden und leberkranken Personen, auch nach subcutaner Injektion von Glykogen allein, ohne gleichzeitige Phlorrhizineingabe[8]).

Zur Demonstration der Wirkung einer Adrenalin- oder Phlorrhizininjektion eignet sich die Untersuchung des Humor aqueus der vorderen Augenkammer. Vor dem den Blutzuckergehalt beeinflussenden Experiment wird das eine, nach demselben das andere Auge des Versuchstieres punktiert und der Unterschied im Zuckergehalt mit der Reduktionsprobe festgestellt[9]).

---

[1]) A. J. Ringer, Journ. of Biol. Chemistry **12**, 431—435 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1675.

[2]) Stiles u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **9**, 380 [1903].

[3]) Knopf, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 123 [1903].

[4]) Halsey, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 229 [1904].

[5]) Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **22**, 174 [1908].

[6]) Baer u. Blum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 80 [1907]; **11**, 101 [1908]. — Glaesner u. Pick, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 473 [1908]. — Höckendorf, Biochem. Zeitschr. **23**, 281 [1909]. — Pflüger u. Junckersdorf, Archiv f. d. ges. Physiol. **131**, 201 [1910].

[7]) Paul Zegla, Biochem. Zeitschr. **16**, 111—145 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1174.

[8]) J. Teissier u. Rebattu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 90—91 [1910].

[9]) R. H. Kahn, Centralbl. f. Physiol. **25**, 106—110 [1911].

Intravenöse Injektion von Adrenalin führt regelmäßig zu Hyperglykämie. Diese beträgt mehr als 0,15% und erreicht beim Kaninchen nicht den Grad (mehr als 0,25%), um bei gleichzeitiger Diuresehemmung Glucosurie zu bewirken. Wird aber für gleichzeitige Diurese (Coffein) gesorgt, so tritt Zucker in den Harn über. Einmalige subcutane Adrenalininjektion führt beim Kaninchen zu einer Hyperglykämie, die mehr als 0,25% Zucker beträgt, also hochgradig genug ist, um auch ohne gleichzeitige Diuresesteigerung Glucosurie zu veranlassen. Die nach wiederholter subcutaner Adrenalininjektion erfolgende Hyperglykämie beträgt mehr als 0,25% und führt trotzdem nicht zur Glucosurie. Dies Verhalten ist bedingt entweder durch Gewöhnung der Niere an hohen Blutzuckergehalt oder durch eine spezifische Beeinflussung der Niere durch chronischen Adrenalingebrauch. Umgekehrt kann durch Nierengifte (Chrom, Uran, Sublimat, Cantharidin) bei normalem Blutzuckergehalte Glucosurie bewirkt werden[1]).

Ritzmann[2]) erforschte den pharmakologischen Mechanismus der glucosurischen Adrenalinwirkung mittels kontinuierlicher, intravenöser Infusion einer bestimmten Adrenalinlösung an Katzen und Kaninchen. Diese Methode ist wegen ihrer größeren Annäherung an die natürlichen Verhältnisse der subcutanen Applikation vorzuziehen. Bei letzterer geht ein großer Teil des Adrenalins verloren, ohne glucosurisch zu wirken, so daß 0,4 mg bei intravenöser Eingabe denselben glucosurischen Effekt besitzen, wie 2 mg nach subcutaner Einverleibung. Es zeigte sich, daß die Glucosurie genau so lange dauert, als im Blut Adrenalin vorhanden ist. Sie sistiert nach dem Abstellen des Adrenalinzuflusses, um beim Öffnen desselben von neuem wieder aufzutreten. Zwischen der Konzentration des im Blut vermehrten Adrenalins und der Menge des im Harn ausgeschiedenen Zuckers besteht in engen Grenzen direkte Proportionalität. Bei allen Versuchen zeigte sich eine längere latente Periode zwischen Reizmoment und Reizeffekt. Diese wird erklärt durch die Zeitdauer des chemischen Prozesses, welche bis zur Bestimmung des Zuckers aus den Vorstufen (Glykogen) verstreichen muß. Der Zusammenhang zwischen Glucosurie und Glykogengehalt zeigt sich in der Tatsache, daß beim glykogenreichen Tier durch eine Adrenalinlösung 1 : 1 000 000 nahezu dieselbe Menge in der gleichen Zeit ausgeschieden wird, wie durch die Konzentration 1 : 500 000 beim normalen Tier. Im Zustand der Glykogenarmut vermag die Konzentration 1 : 1 000 000 gar nicht mehr glucosurisch zu wirken, und Adrenalinlösungen von 1 : 500 000 und 1 : 250 000 treiben nur Spuren von Zucker in den Harn. Diese Befunde deuten darauf hin, daß das Adrenalin den Zuckergehalt des Blutes auf Sympathicuswegen in ähnlicher Weise reguliert, wie den Gefäßtonus.

In Übereinstimmung mit den Versuchen von Eppinger, Falta und Rudinger fand Ritzmann[2]), daß auf der Höhe der Vergiftungserscheinungen nach Thyreoidektomie durch Adrenalin keine Glucosurie zu erzielen ist. Die Beeinträchtigung der Adrenalinwirkung geht parallel mit der Entwicklung der an Katzen und Hunden charakteristischen Exstirpationsfolgen. Nach Ablauf derselben wird das Adrenalin wieder wirksam[2]).

Die glucosurischen Wirkungen von l- und d-Adrenalin verhalten sich[3]) wie 12—18 : 1. Bei normalen Kaninchen ruft subcutane Verabfolgung von Adrenalin in der Verdünnung 1 : 1000, entgegen den Angaben von Ritzmann[4]), stärkere Glucosurie hervor, als die intravenöse Injektion der gleichen Lösung[5]). Die Menge des ausgeschiedenen Zuckers nach Adrenalineinwirkung hängt in erster Linie vom Glykogenvorrat ab. Nicotin beeinflußt die Zuckermobilisierung nicht. Seine Wirkung auf den Adrenalindiabetes erklärt sich durch die Annahme einer Dichtung der Niere gegen Zucker unter dem Einfluß des Nicotins[6]).

Durch fortgesetzte Darreichung von Adrenalin läßt sich an den Nieren eine Zuckerdichtigkeit erzielen, die trotz erheblichen Blutzuckergehaltes eine Glucosurie verhindert. Nach den an Kaninchen ausgeführten Versuchen beruht die Wirkung des chronisch injizierten Adrenalins darin, daß die sezernierenden Zellen der Niere verhindert werden, den in ihnen normalerweise enthaltenen Zucker an die Harnkanälchen weiterzugeben. Das Ausbleiben der Glucosurie läßt sich nämlich nicht durch das Ausbleiben der Diurese erklären, denn die durch

---

[1]) Leo Pollak, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 149—173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1767.

[2]) Heinrich Ritzmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 231—255 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1768.

[3]) Arthur R. Cushny, Journ. of Physiol. **38**, 259—262 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1494.

[4]) Ritzmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 231 [1909].

[5]) Frank P. Underhill, Journ. of Biol. Chemistry **9**, 13—18 [1911].

[6]) H. Pechstein, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **12**, 380—388 [1914]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1222.

wiederholte Adrenalininjektion zuckerdicht gemachten Tiere zeigen bei aufgesetzter Salzdiurese keine Glucosurie. Ebensowenig erklärt sich die Glucosuriehemmung durch eine abnorme Verteilung des Blutzuckers zwischen Plasma und Blutkörperchen; diese zeigt im Gegenteil keinen Unterschied gegenüber dem Blut normaler Tiere. Die Nieren der zuckerdichten Tiere enthalten erheblich mehr Zucker als die normaler (bis 0,2% gegenüber 0,04%)[1]. Während die nach Injektion von Adrenalin eintretende Vermehrung des freien Zuckers im Blut nach 3—4 Stunden ihr Maximum erreicht, zeigt der gebundene Zucker, der erst bei 120° im Autoklaven abspaltbar ist, einen viel langsameren, über 8 Stunden sich ausdehnenden Anstieg. Dieses differente Verhalten von freiem und gebundenem Blutzucker gibt eine Erklärung für den mangelnden Parallelismus zwischen Hyperglykämie und Glucosurie, indem scheinbar nur der Anteil des mobilisierten Zuckers durch die Niere ausgeschieden wird, welcher durch die Elemente des Blutes nicht in gebundenem Zustande überführt werden kann[2].

Von einem gewissen Schwellwert an, der von Fall zu Fall wechselt, bewirken intravenös injizierte Adrenalinlösungen eine Glucosurie von vorübergehender Dauer, die sowohl der Menge der Dosis als der Schnelligkeit der Infusion proportional ist. Die Schwelle der Adrenalinkonzentration für die Glucosurie liegt, unter den Bedingungen der Ritzmannschen[3] Versuchsanordnung, tiefer als diejenige der Blutdrucksteigerung. Die Versuchsanordnung ist aber nicht ganz einwandfrei. Die stets angewandte Urethannarkose befördert nämlich in ausgesprochenem Maße die Glucosurie und erhöht die Empfindlichkeit der Tiere gegenüber der glucosurischen Wirkung des Adrenalins. Auch die Fesselung der Tiere ist nicht ohne Einfluß auf die Glucosurie, die am ungefesselten Tier viel weniger leicht eintritt. Entziehung von wenigen Gramm Blut durch Aderlaß erhöht den Gehalt des Blutes an Zucker und kann sogar eine wenn auch nur äußerst geringe Glucosurie bewirken. Bei nicht narkotisierten Tieren trat die Proportionalität zwischen der Konzentration der Adrenalindosis und der gebildeten Zuckermenge noch deutlicher hervor als beim narkotisierten Tier. Die Vermehrung des Zuckers im Blut ist der primäre Vorgang; sie kann mitunter relativ hohe Grade erreichen, ehe Glucosurie eintritt. Der Schwellwert der Adrenalinkonzentration für die Glucosurie liegt erheblich höher als in den Versuchen mit Urethannarkose Adrenalin wirkt kräftig diuretisch, unabhängig von seiner glucosurischen Wirkung[4]. Adrenalinglucosurie kann durch eine Reihe von Substanzen, die erregend auf den Sympathicus wirken: Cocain, Kaffein, Paraldehyd, Urethan, gesteigert werden. Andererseits wird sie durch Substanzen, die in größeren Dosen den Sympathicus lähmen: Salicylsäure, Chinin, Antipyrin, stark lähmende Narkotica, gehemmt. Die Hemmung der Adrenalinglucosurie durch Weinsäure ist nur durch Beeinflussung der Nierenfunktion bedingt[5]. Über den Mechanismus der Adrenalinwirkung hat Starkenstein[5] Untersuchungen angestellt. Zwar kann die Adrenalinglucosurie mit einer entsprechenden Dosis von Nicotin vermieden werden, doch ist die Hyperglykämie auch nach Nicotineinwirkung dasselbe wie bei der reinen Adrenalininjektion[6].

Kaninchen wurden teils mit Adrenalininjektionen, teils durch Vergiftung mit Cantharidin in ein Stadium gebracht, in welchem sie auf Glucosurie erregende Gifte — Adrenalin und Diuretin — zwar noch mit deutlicher Hyperglucämie reagieren, aber keinen Zucker mehr durch den Harn ausscheiden. Diese Zuckerdichtigkeit der Nieren hält jedoch nicht Stand gegenüber der glucosurischen Wirkung von Uranylnitrat, welches ohne eine erhebliche Steigerung des Blutzuckers oder der Diurese wahrscheinlich die Durchlässigkeit der Nierengefäße abnorm erhöht. Ähnlich wirken wahrscheinlich Chrom und Quecksilberchlorid[7]. Hintereinander wiederholte Aderlässe vermindern beim Kaninchen die Adrenalinglucosurie bei nicht verringerten Blutzuckermengen und erhaltener Diurese. Die Phlorrhizinglucosurie wird sowohl durch Aderlässe wie auch durch intravenöse Einführung konzentrierter Salzlösungen nicht verändert[8]. Das Ausbleiben der Adrenalinglucosurie nach vorgängiger intravenöser

---

1) Arthur von Konschegg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **70**, 311—322 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 448.

2) H. Bierry u. Lucie Fandard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 480—482 [1913]

3) Ritzmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 231 [1909].

4) M. Gramenitzki, Biochem. Zeitschr. **46**, 186—209 [1912].

5) Emil Starkenstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Ther. **10**, 78—119 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 738.

6) John H. King, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **12**, 152—154 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 323.

7) Leo Pollak, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 415—426 [1911].

8) G. G. Wilenko, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 297—304 [1912].

Hirudinverabfolgung ist bedingt durch eine Beeinträchtigung des Blutzuckeranstieges und der Diurese. Die durch zentrale Reizung bedingte Diuretinglucosurie und Diurese werden durch Hirudin nicht verringert[1]). Nach Adrenalineingabe zeigte sich neben der Glucosurie eine gleichzeitige Verminderung des Sauerstoffs und der Kohlensäure; mit Diuretin vermehrte sich der Sauerstoff, während die Kohlensäure abnahm. Bei der Phlorrhizinglucosurie waren die Resultate unsicher; der Sauerstoff schien vermindert, die Kohlensäure vermehrt[2]).

Die Schilddrüsenexstirpation beeinflußt beim Kaninchen die glucosurieerzeugende Wirkung des Adrenalins nicht. Dagegen verhindert die Schilddrüsenexstirpation bei der jungen Ziege das Auftreten der Adrenalinglucosurie[3]). Der Organismus vermag trotz weitgehender Ausschaltung der Adrenalinproduktion die Konstanz seines Blutzuckergehaltes zu wahren. Es bedarf also des Adrenalins zur Regulation des Kohlenhydratstoffwechsels nicht. Die durch Sympathicusreizung der Leber auftretende Adrenalinglucosurie und Adrenalinhyperglucämie wird durch gleichzeitige Injektion autonom nervenerregender Substanzen — Cholin und Pilocarpin — nicht beeinflußt[4]). Der Zuckerverbrauch des überlebenden Herzens, der am normalen Organ 2,2—2,8 mg pro Gramm und pro Stunde beträgt, steigt bei Zusatz von Adrenalin zur Durchströmungsflüssigkeit auf 4,3 mg. Vorgängige Adrenalinvergiftung setzt den Zuckerverbrauch auf 0,5—1,2 mg herab[5]). Weder das arterielle noch das venöse Blutserum oder Plasma lassen nach dem Zuckerstiche eine Vermehrung der vasokonstriktorischen Wirkung erkennen. Dasselbe gilt für hochgradig glucosurisch wirkende subcutane Adrenalingaben[6]). Nach Phosphorvergiftung bleibt nach der Injektion mit Adrenalin die Hyperglucämie aus[7]). Auf die Erregung der überlebenden Zelle der Froschleber durch das Adrenalin antwortet die Leber mit einer Zuckerproduktion, die die des Leberbreies noch übertrifft. Das Wesen der Adrenalinwirkung besteht in einer Aktivierung latenter Diastase. Diese Aktivierung kommt auf zweierlei Weise zustande. Einmal — dies trifft besonders für Rana fusca zu — durch Verschiebung der Säuren-Basen-Komponente innerhalb der Zelle, wie sie ähnlich und mit dem gleichen Effekt für die Zuckerbildung, durch Überführung der Leber in Phosphatlösung zustande kommt. Durch Zusatz äußerst geringer Säuremengen kann man umgekehrt die Adrenalinwirkung hemmen, aber nicht die physiologische Zuckerbildung. Ein zweiter Weg der Aktivierung durch Adrenalin, der hauptsächlich bei Rana esculenta in Betracht kommt, besteht in einer durch das Adrenalin bedingten Veränderung der die Diastasewirkung hemmenden Zellipoide[8]).

Nach einer Reihe von Pilocarpineinspritzungen mit steigender Dose an Kaninchen wird der sonst weißgraue, trübe Harn hellgelb, ziemlich klar, die Quantität nimmt zu und fängt an Zucker, bisweilen in einer Konzentration von 0,03%, zu enthalten. Der Zeitpunkt des Erscheinens des Zuckers im Harn ist verschieden. Auch wenn die Einspritzungen nicht mehr stattfinden, sogar Tage nach den fortgesetzten Pilocarpineinspritzungen, enthält der Harn Zucker. Die Empfindlichkeit des mit Pilocarpin behandelten Kaninchens dem l-Suprarenin gegenüber scheint erhöht zu sein[9]).

Wiederholte Pilocarpineinspritzungen bewirken erhöhte Diurese und Glucosurie. Eine Pilocarpineinspritzung von 10—15 mg beim Kaninchen bewirkt meistenteils eine gewisse, von einer relativen Erhöhung nach $\pm$ 12 Stunden erfolgten Senkung des Blutzuckergehaltes. Mit Ausnahme der ersten 2 Stunden bewirkt Pilocarpin keine Hyperglykämie. Die Glykosurie nach Pilocarpininjektionen findet ihre Ursache in gesteigerter Durchlässigkeit für Zucker infolge erhöhter Diurese, von Steigerung des Blutzuckers auf die Norm begleitet[10]).

Bei subcutaner Eingabe von d-Suprarenin wird in Dosen, die bei Anwendung von l-Suprarenin Glucosurie bewirken, keine Zuckerausscheidung hervorgerufen. d, l-Suprarenin wirkt auch hier seinem Gehalte an l-Suprarenin entsprechend. Die intravenöse Zufuhr von l-Supra-

---

[1]) M. Miculicich, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **69**, 128—132 [1912].

[2]) R. Magnanimi, Arch. di Farmacol. sperim. **11**, 135—143 [1911].

[3]) Ernst P. Pick u. Friedr. Pincles, Biochem. Zeitschr. **12**, 473—484 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1196.

[4]) E. Frank u. S. Isaac, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **7**, 326—338 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 41.

[5]) G. G. Wilenko, Centralbl. f. Physiol. **26**, 1059—1060 [1913]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 261—268 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1451.

[6]) R. H. Kahn, Archiv f. d. ges. Physiol. **144**, 251—271 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1036.

[7]) E. Frank u. S. Isaac, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 274—292 [1911].

[8]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **49**, 81—119 [1913].

[9]) N. Watermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 441—450 [1911].

[10]) N. Watermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 130—139 [1911].

renin bewirkt in Dosen, die bei subcutaner Eingabe Glucosurie verursachen, keine Zuckerausscheidung[1]). Fürth und Schwarz[2]) konnten die Beobachtungen Zuelzers[3]) über die Hemmung der Suprareninglucosurie durch Injektion von Pankreasgewebe bestätigen. Diese Hemmung erfolgt auch nach ausgiebiger immunisatorischer Vorbehandlung der Versuchstiere mit Trypsin bzw. Pankreaspräparaten. Eine analoge Hemmung kann auch erzielt werden, wenn man, anstatt Pankreasgewebe intraperitoneal zu injizieren, einen peritonealen Reizzustand durch Injektion von Terpentinöl oder Aleuronat herbeiführt[2]). Urethan allein erzeugt keine Glucosurie. Es scheint aber, daß es den Organismus des Kaninchens für die glucosurische Wirkung des Adrenalins besonders empfänglich macht[4]). Bei subcutaner Injektion von brenztraubensaurem Natrium oder Kalium an Kaninchen (7—8 g beim 2—2½ kg schweren Tiere), beobachtet man in den nächsten 24 Stunden regelmäßig eine Glucosurie und gleichzeitig eine Hyperglucämie bis zu 0,3% Zucker. Die Erscheinungen treten schon 2 Stunden nach Zufuhr der Brenztraubensäure auf und werden auch bei glykogenfreien Tieren beobachtet[5]). Subcutane oder intravenöse Eingabe von Ergotoxin hemmt bei Kaninchen die glucosurische Wirkung sympathischer Nervenreizung. Nach Eingabe von 0,5—1,0 mg Ergotoxin wird die Adrenalinglucosurie vorübergehend, nach 2—4 mg dauernd gehemmt. Ergotoxin, nach Eintritt einer Adrenalinglucosurie gegeben, kürzt diese wesentlich ab. Auch die Diuretinhyperglucämie und die Glucosurie werden vermindert[6]). Intravenöse Einführung konz. Salzlösungen ruft durch Reizung des zentralen Nervensystems eine Hyperglucämie hervor, wobei die Muskeln, vielleicht auch die Leber, ihr Glykogen einbüßen. Ferner wird durch die Salzlösung die Durchlässigkeit der Niere für Zucker verändert. Die Veränderung verursacht zuerst eine gesteigerte, dann eine verminderte Permeabilität der Niere für Zucker. Intravenöse Einführung konz. Glucoselösungen ruft dieselbe, nur etwas schwächere Durchlässigkeit der Niere für Zucker hervor, wie die Salzlösungen[7]). Nach den Untersuchungen von Nishi[8]) wird bei Diuretinhyperglykämie der vom Diuretin auf das Zentrum ausgeübte und in den Sympathicus geleitete Reiz nicht direkt zur Leber geleitet, sondern dieser geht zuerst in der Bahn des linken Splanchnicus zu den Nebennieren. Von den Nebennieren aus wird dann die Leber zur Zuckerbildung aus den Glykogenvorräten angeregt, entweder auf chemischem Wege, durch Vermehrung der Adrenalinsekretion, oder auf nervösem Wege[8]). Während bei oraler Eingabe von Glucose bis zum Auftreten der alimentären Glucosurie nach exzessiver Zuckerzufuhr eine völlige Fixierung der eingegebenen Glucose erfolgt, tritt bei direkter, rasch erfolgender Infusion von Zucker in die Blutbahn schon in kleineren Dosen (1 g Glucose pro Kilogramm Kaninchen) Glucosurie als Zeichen mangelhafter Fixation auf. Erfolgt die Infusion langsam, so kann sämtlicher Zucker fixiert werden; es erfolgt keine Glucosurie. Das Fixationsvermögen des Plasmas für Glucose ist eine veränderliche Größe. Durch gleichzeitige Injektion von 5 proz. Kochsalzlösung wird es bedeutend herabgesetzt. Physiologische und pathologische Ursachen bewirken ebenfalls Änderungen des Fixationsvermögens des Plasmas für Glucose[9]). Bei vorzugsweise stickstoffhaltiger Nahrung ist es leicht möglich, an Hunden eine Kohlenoxydglucosurie hervorzurufen. Diese wird durch niedrige Umgebungstemperatur begünstigt, durch Temperaturerhöhung verhindert[10]).

Die Pankreasexstirpation verursacht beim Meeradler (Haliaetus albicilla) eine merkliche Glucosurie (1%) sowie eine starke Hyperglucämie (4,5‰)[11]).

Schweine werden nach Pankreasexstirpation ebenso diabetisch wie andere Tiere. Nach Verfütterung von Glucose tritt bei normalen Schweinen Glucosurie auf; die Zuckertoleranz ist geringer wie bei jeder anderen, bisher untersuchten Tierspecies[12]).

---

[1]) Emil Abderhalden u. Friedrich Thiess, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 22—38 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1253.

[2]) Otto von Fürth u. Carl Schwarz, Biochem. Zeitschr. **31**, 113—134 [1911].

[3]) G. Zuelzer, Berliner klin. Wochenschr. **1907**, 474.

[4]) Frank P. Underhill, Journ. of Biol. Chemistry **9**, 13—18 [1911].

[5]) Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. **40**, 441—454 [1912].

[6]) M. Miculicich, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **69**, 133—148 [1912].

[7]) G. G. Wilenko, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 143—159 [1911].

[8]) M. Nishi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 401—417 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 2093.

[9]) F. W. Pawy u. W. Godden, Journ. of Physiol. **43**, 199—208 [1911].

[10]) A. Bonanni, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 123—138 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 2056.

[11]) J. Giaja, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 306—307 [1912].

[12]) A. J. Carlson u. F. M. Drennan, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 465—468 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 946.

Embden und Salomon[1]) gaben Hunden ohne Pankreas Glykokoll, Alanin und Asparagin und beobachteten eine große Zunahme von Zucker im Harn. Doch gaben sie keine Darlegung der genauen Menge Zucker, welche von jeder einzelnen Aminosäure erzeugt werden konnte. Nur bei einem ihrer Hunde wurde der Stickstoffgehalt im Harn bestimmt, und da bewies das Verhältnis von Glucose zum Stickstoff eine unvollständige Entfernung des Pankreas. A. J. Ringer und Graham Lusk[2]) zeigten an phlorrhizinierten Hunden, daß Glykokoll vollständig in Glucose übergeführt werden kann. Dasselbe Verhalten zeigt Alanin. Letztere Reaktion wird wahrscheinlich stattfinden, indem das Alanin unter gleichzeitiger Überführung in Milchsäure desamidiert wird, denn Mandel und Lusk[3]) haben gezeigt, daß Milchsäure vollständig in Glucose überführt werden kann. 3 von den 4 in Asparaginsäure enthaltenen Kohlenstoffatomen werden im Organismus in Glucose verwandelt[2]). Neben dem hier in Frage kommenden intermediären Prozeß kann man nur Vermutungen haben. Es könnte sein, daß die Asparaginsäure nach der Desamidierung in β-Milchsäure verwandelt wird, die in Glucose überführt werden könnte. Die Verwandlung von Propylalkohol in Glucose ist sehr wahrscheinlich[2])[4]). 3 von den 5 Kohlenstoffatomen der Glutaminsäure können in Glucose überführt werden[2]). Natriumacetat ist ohne Einfluß auf die Zuckerausscheidung, während Glycerinsäure eine beträchtliche Zunahme in der Zuckerausscheidung hervorbrachte. Infolge dieser Resultate kann man schließen, daß Serin, welches durch Desamidierung in Glycerinsäure übergeht, in Glucose umwandelbar ist.

Aus Selbstversuchen und Versuchen an Hunden und Katzen folgert Ivor Ll. Tuckett[5]), daß der verschiedene Zustand des Verdauungstraktes und die damit verbundene verschiedene Aktivität des Pankreas keinen Einfluß auf den Abbau intravenös injizierten Zuckers ausübt. Die nach Anlegung einer Fistel oder nach Unterbindung des Ductus thoracicus erfolgende Glucosurie ist durch Anästhesie und durch nervöse Umstände bedingt. Die Glucosurie, welche nach Morphium- und Äthernarkose auftritt, ist das Resultat einer raschen Bildung von Zucker, sowohl aus dem Glykogen der Leber als auch aus den anderen Kohlenhydraten und dem Fett des Körpers. Bei experimenteller Glucosurie schwankt das Verhältnis zwischen den Glucosurie- und Hyperglucämiewerten. Im allgemeinen ist eine Hyperglucämie von etwas über 0,2% von einer deutlichen Glucosurie (über 2%) begleitet; 0,18% Hyperglucämie hatte eine geringe und 0,15% oft gar keine Glucosurie zur Folge. Das Reduktionsvermögen des Blutzuckers bei experimenteller Glucosurie entspricht dem der Glucose[5]). Seo[6]) suchte den Verlauf der Glucosurie unter solchen Umständen näher zu verfolgen, die auch unter normalen Verhältnissen eine Steigerung des Kohlenhydratstoffwechsels bedingen. Zu diesem Zwecke wurde an einer größeren Anzahl von Hunden mit partieller und totaler Exstirpation des Pankreas der Einfluß der gesteigerten Muskelarbeit auf den Ablauf der Zuckerausscheidung untersucht. Die Versuche gaben folgende Resultate: Nach unvollständiger Exstirpation des Pankreas wurde regelmäßig durch Muskelarbeit ein Sinken der Zuckerausscheidung hervorgerufen, in den leichteren Diabetesfällen konnte in der Arbeitsperiode sogar ein völliges Verschwinden der Glucosurie beobachtet werden. Die Abnahme der Zuckerausscheidung betrifft sowohl die absolute Menge des Harnszuckers wie auch die Größe des Quotienten D/N. Nach vollständiger Exstirpation des Pankreas kann auch durch vermehrte Muskelarbeit kein Einfluß auf die Zuckerausfuhr ausgeübt werden. Der Zuckergehalt des Harns in den Ruhe- und Arbeitstagen zeigt keine erheblichen Differenzen. Die vermehrte Arbeit bewirkte im Gegenteil ein Ansteigen des Quotienten D/N über die beim Pankreasdiabetes als maximal angesehene Grenze (bis zu 3,6—4,3) in den Fällen, wo nach der Totalexstirpation infolge langdauernden Hungers, Wundeiterungen oder vorgeschrittener Kachexie der Diabetes sich vermindert hatte. Der durch die Muskelarbeit erhöhte Energiebedarf vermochte also in diesem Fall nur die darniederliegende zuckerbildende Funktion wieder anzuregen, nicht aber den Zuckerverbrauch zu steigern[1]). Zwei Hunde, denen das Pankreas völlig exstirpiert wurde, schieden bereits 2 Studen nnach der Operation Zucker im Harn aus. Hunde, denen vor Ausführung der Pankreasektomie subcutan Hydrazin injiziert worden war, zeigten keine Glucosurie. In der Regel genügte zur Verhinderung der Glucosurie eine einzige Injektion von 0,05 g Hydrazinsulfat

[1]) Embden u. Salomon, Beiträge z. chem Physiol. u. Pathol. **5**, 507 [1904]; **6**, 63 [1905].
[2]) A. J. Ringer u. Graham Lusk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 106—119 [1910].
[3]) Mandel u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **16**, 129 [1906].
[4]) Höckendorf, Biochem. Zeitschr. **23**, 281 [1910].
[5]) Ivor Ll. Tuckett, Journ. of Physiol. **41**, 88 [1910].
[6]) Y. Seo, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 341—363 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 2028.

pro Kilogramm Körpergewicht, und diese wirkte für 2—4 Tage. Der Zuckergehalt des Blutes der mit Hydrazin behandelten pankreaslosen Tiere war subnormal. Wurde Hunden, die bereits an Pankreasdiabetes litten, subcutan Hydrazinsulfat injiziert, so hörte die Zuckerausscheidung im Harn auf. Die Gegenwart von Adrenalin in den Nebennieren läßt sich auch nach der Hydrazinbehandlung noch deutlich nachweisen[1]). Wurde Hunden, denen das Pankreas exstirpiert war, und die infolgedessen an Glucosurie litten, intravenös defibriniertes Blut eines normalen Hundes injiziert, so sank der Zuckergehalt des Harns für einige Zeit ganz beträchtlich. Diese Erscheinung trat nicht auf, wenn man den Hunden eine der Menge des injizierten Blutes entsprechende Menge physiologischer Kochsalzlösung injizierte[2]). Injiziert man kurze Zeit nach Exstirpation des Pankreas Glucose intravenös, so findet man ein Steigen des respiratorischen Quotienten, zum Zeichen, daß der Zucker auch ohne Pankreas verbrannt wird[3]). Wurde Hunden das Pankreas exstirpiert und nach Eintritt des Diabetes ein wässeriger Extrakt aus dem Pankreas eines anderen Hundes injiziert, so nahm die Zuckerausscheidung für einige Zeit ab[4]). Bei den Versuchen von Allard[5]) war bei Hunden mit totaler Entfernung des Pankreas ein gesetzmäßiger Einfluß der Außentemperatur auf die Größe der Zuckerausscheidung nicht zu konstatieren. Sowohl bei reichlicher als bei geringer Fleischzufuhr, wie bei Fütterung mit Rinderserum und im Hunger blieben die Schwankungen der Zuckerwerte und die des Quotienten D/N aus. Hingegen zeigen Hunde nach partieller Exstirpation des Pankreas unter gewissen Bedingungen bei wechselnden Außentemperaturen diese Schwankungen ganz in derselben Weise, wie es Lüthje (Verhandlgn. des Kongresses f. inn. Medizin 1905) gefunden hat. Bei reichlicher Nahrungszufuhr bleibt die typische Reaktion aus. Die gefundenen Unterschiede sind möglicherweise in der verschiedenen Intensität des nach der Exstirpation des Pankreas auftretenden Diabetes begründet. Die maximale Zuckerausscheidung nach totaler Exstirpation kann durch Temperaturveränderungen nicht mehr beeinflußt werden, während bei der partiellen das in der Wärme vorübergehend angehäufte Glykogen zur Bestreitung der Wärmebilanz herangezogen und zum Teil als Zucker ausgeschieden wird. Es kann bei verschieden großen Anforderungen auf die Wärmeproduktion eine verschieden starke Zuckerbildung aus den N-freien Gruppen des Eiweißmoleküls stattfinden, unabhängig von dem Schicksal des übrigen N-freien Restes. Subcutane Injektion von Traubenzucker führte beim total exstirpierten Hunde sowohl in der Kälte als in der Wärme zu einer etwa größeren Ausscheidung, als der injizierten Menge entsprach, während bei dem partiell exstirpierten die Harnzuckermenge geringer war, als die subcutan gereichte. Für das Eintreten der Reaktion ist auch der Ernährungszustand des Hundes maßgebend. Das Körperfett kann bei niedrigen Temperaturen durch sein Eintreten die Eiweißzersetzung vermindern und so eine geringe Zuckerbildung bewirken[5]). Das rohe Fleisch wirkt auf den seines Pankreas zum größten Teil beraubten Hund in der Weise, daß es die Zuckerausscheidung wesentlich erhöht. Es handelt sich hier um eine wirkliche Steigerung der diabetischen Stoffwechselstörung. Phlorrhizin setzt den Blutzuckergehalt beim pankreasdiabetischen Hunde herab. Muskeltätigkeit bewirkt Steigerung des Blutzuckergehaltes[6]). Die Versuche von Forschbach[7]) ergaben, daß der Pankreasdiabetes eines Hundes, durch die Parabiose mit einem anderen zeitweilig aufgehoben, jedenfalls aber in seiner Intensität gemindert werden kann, ohne daß sich diese Erscheinungen auf andere bekannte Ursachen zurückführen lassen[7]). Nach Lattes[8]) erreicht die Zuckerbildung in der künstlich durchbluteten Leber pankreasloser oder phlorrhizinvergifteter Hunde keine merklich höheren Beträge als in dem durch Arbeit oder Strychninkrämpfe von Glykogen befreiten Organ. Die Zuckerbildung in der künstlich durchbluteten Leber pankreasloser oder phlorrhizinvergifteter Hunde erreicht keine merklich höheren Beträge als in dem durch Arbeit oder Strychninkrämpfe von Glykogen befreiten Organ[8]).

---

[1]) Frank P. Underhill u. Morris S. Fine, Journ. of Biol. Chemistry **10**, 271—285 [1911].

[2]) Fred. M. Drennan, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 391—395 [1911].

[3]) Fritz Verzár, Biochem. Zeitschr. **44**, 201 [1912].

[4]) Ernest Lyman Scott, Amer. Journ. of Physiol **29**, 306—310 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 746.

[5]) Ed. Allard, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 111—126 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1282.

[6]) Felix Reach, Biochem. Zeitschr. **33**, 436—448 [1911].

[7]) J. Forschbach, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 131—153 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1184.

[8]) Leone Lattes, Biochem. Zeitschr. **20**, 215—219 [1909].

Nicotin hemmt nicht die Zuckerausscheidung beim pankreatisch-diabetischen Hund wie bei der Adrenalinglucosurie. Bei gleichzeitiger Injektion von Nicotin und Adrenalin wird die Glucosurie nicht gesteigert[1]). Bei trächtigen Hündinnen trat, wenn man ihnen während des letzten Stadiums der Trächtigkeit das Pankreas exstirpierte, keine Glucosurie auf. Wurde aber die Trächtigkeit unterbrochen und die Föten mittels des Kaiserschnitts zur Welt gebracht, so erschien alsbald Zucker im Harn der Mutter[2]). Ansichten über den experimentellen Pankreasdiabetes auf Grund von Untersuchungen mit Hilfe von Phosphorvergiftung haben Frank und Isaac publiziert[3]).

Wird das Herzlungenpräparat[4]) eines Hundes mit hirudinisiertem, 0,3—0,7% Glucose enthaltendem Blut in normaler Weise schlagend erhalten, so zeigt das normale Herz unter diesen annähernd physiologischen Bedingungen einen Verbrauch von etwa 4 mg Zucker pro Stunde und pro Gramm Herzmuskel[5]). Dagegen ist der Zuckerverbrauch eines pankreasdiabetischen Herzens minimal und sogar Null. Wird das Herz eines diabetischen Hundes mit dem von einem normalen Hund genommenen Blute gespeist, so ist das kranke Herz imstande, Blutzucker zu verbrauchen, und zwar in einem immer steigenden Grade. Normale, mit diabetischem Blutes gespeiste Herzen zeigen einen nach und nach kleiner werdenden Zuckerverbrauch. Gibt man Pankreasextrakt zum diabetischen Blut, so wird der Zuckerverbrauch im Herzen erhöht. Das langsamere Tempo des schlagenden diabetischen Herzens wird durch diesen Zusatz bis zur normalen Geschwindigkeit gesteigert[8]). Bei jener überstürzten Mobilisierung des Leberglykogens, die durch zentrale Reizung ausgelöst wird, die Hyperglykämie und Glucosurie zur Folge hat, besteht eine rege Tätigkeit des Nebennierenmarkes[6]). Kaninchen, Hunde und Katzen, deren Nebennieren man exstirpiert hatte, erhielten intravenöse Injektionen von Natriumsulfat oder subcutan solche von Phlorrhizin. Bei Kaninchen trat auf die Salzinjektion hin Glucosurie nicht mehr ein, wogegen sie durch Phlorrhizin leicht hervorgerufen wurde. Bei den Hunden konnte Salzglucosurie erzeugt werden, allerdings nicht so leicht wie bei normalen Hunden. Bei den Katzen schien die Entfernung der Nebennieren keinen Einfluß auf die Erzeugung der Salzglucosurie auszuüben. Das ungleiche Verhalten der Tiere beruht wahrscheinlich darauf, daß sie in verschiedenartiger Weise der Chokwirkung unterliegen[7]). Bei nebennierenlosen Tieren bleibt die glucosurische Wirkung des Phlorrhizins erhalten[8]). Nach den Versuchen von Lopez[9]) ist anzunehmen, daß die Bedeutung der Nebennieren für das Zustandekommen des Piqûrediabetes nicht in einer gesteigerten Adrenalinabgabe an das Blut zu suchen ist. Nach Entfernung der linken Nebenniere beim Hund hat die Reizung des linken Splanchnicus major keine Hyperglykogenolyse mehr zur Folge; Ligierung der Hauptnebennierenvenen auf beiden Seiten hat meist die gleiche Wirkung. Nach vollständiger Durchschneidung des Plexus hepaticus hatte die Reizung des Splanchnicus nur gelegentlich ein Ansteigen des Zuckergehaltes des Blutes der Vena cava zur Folge. Reizung des Plexus hepaticus verursachte bei intakten Nebennieren ausgeprägte Hyperglykämie; nach Entfernung der Nebennieren trat diese Wirkung nicht ein. Injektion von Adrenalin in die Vena portae verursachte nach Durchschneidung des Plexus hepaticus Hyperglykämie. Die Erzeugung von Hyperglykogenolyse durch Reizung der die Leber versorgenden Nerven ist nur bei intakten Nebennieren möglich. Ein gewisser von den Nebennieren ausgehender Einfluß, ist offenbar wesentlich für die funktionelle Integrität der Nerven, welche dem Prozeß der Glykogenolyse vorstehen[10]). Bei weiblichen Tieren Ziegen, (Kühen) tritt nach Entfernung der Milchdrüsen bei der Geburt eine konstante, aber in der Höhe der Zuckerausscheidung schwankende Glucosurie auf; die stellt sich rasch ein und verschwindet in 24 Stunden. Bei milchenden Tieren (Ziegen, Kühen) folgt der Amputation der Brustdrüsen alsbald eine Gluco-

---

[1]) Niro Masuda, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 246—249 [1911].
[2]) A. J. Carlson u. F. M. Drennan, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 391—395 [1911].
[3]) E. Frank u. S. Isaac, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 293—328 [1911].
[4]) Jerusalem u. Starling, Journ. of Physiol. **40**, 279 [1910].
[5]) F. P. Knowlton u. E. H. Starling, Centralbl. f. Physiol. **26**, 169—173 [1912].
[6]) R. H. Kahn, Archiv f. d. ges. Physiol. **146**, 578—604 [1912].
[7]) Hugh Mc. Guigan, Amer. Journ. of Physiol. **26**, 287—294 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 903.
[8]) Oswald Schwarz, Archiv f. d. ges. Physiol. **134**, 259—288 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1070.
[9]) Juan Negrin y Lopez, Archiv f. d. ges. Physiol. **145**, 311—327 [1912].
[10]) J. J. R. Macleod u. R. G. Pearce, Amer. Journ. of Physiol. **29**, 419—435 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1847.

surie, deren Höhe wechselt, und die in 24—48 Stunden wieder erlischt. Diese Glucosurien sind durch den Eintritt einer Hyperglucämie bedingt, und jede nicht allzu übermäßige Hyperglucämie auf der Höhe der Lactation führt zu einer Lactosurie. Phlorrhizininjektionen rufen bei säugenden Tieren genau wie bei nicht milchenden oder bei männlichen Tieren lediglich Glucosurie hervor[1]). Exstirpation des Duodenums an Hunden nach de Renzi und Reale führte in keiner der drei Versuchsreihen, die sich über 4 Wochen und länger ausdehnten, zu einer dauernden Glykosurie. In einer Versuchsreihe fehlte jede Spur von Glykosurie, die in den anderen beobachteten waren an Stärke weit zurückgeblieben hinter den von de Renzi und Reale beschriebenen und zeigten periodisch auftretende Exacerbationen, die durch zuckerfreie Zwischenräume geschieden waren. Die Assimilationsgrenze für Glucose (15,4 g, 9,0 g, 16,0 g pro Kilogramm Hund) sind außerordentlich größer als die von F. Hofmeister bei gesunden Hunden gefundenen[2]). Wenn bei Hunden die Thyreoidektomie und eine partielle Parathyreoidektomie ausgeführt wird, so genügt die Anwesenheit von 2 Glandulae parathyreoideae, um das Tier am Leben zu erhalten. Es wird nach dieser Operation keine Abnahme der Assimilationsfähigkeit für subcutan eingeführte Glucose gefunden. Auch eine Zunahme der Ammoniakausscheidung konnte im Harn nicht beobachtet werden. Nach Entfernung einer Thyreoidea und von drei Nebenschilddrüsen konnte eine deutliche Abnahme der Zuckerassimilationsfähigkeit beobachtet werden. Nach Entfernung der beiden Schilddrüsen bewirkt salzsaures Adrenalin in Dosen von 1 mg pro Kilogramm Körpergewicht eine deutliche Glucosurie, vorausgesetzt, daß zwei Nebenschilddrüsen vorhanden sind. Myxödem wurde nach den Operationen nicht beobachtet[3]). Bei Hunden, denen beide Schilddrüsen entfernt, aber mindestens zwei Glandulae parathyroideae gelassen werden, wird durch subcutane Injektion von Adrenalinchlorhydrat in Dosen von 1 mg pro Kilogramm Körpergewicht stets Glucosurie hervorgerufen[4]). Normalen Fröschen und Meerschweinchen einerseits und Fröschen, deren Bauchspeicheldrüse man exstirpiert hatte, andererseits, wurde subcutan und intravenös Pankreasextrakt (von Fröschen und Meerschweinchen) injiziert, und zwar wurde verwandt frischer Pankreassaft, solcher, der durch $^1/_4$stündiges Erwärmen auf 70° inaktiviert und solcher, der 10 Minuten lang auf 100° erhitzt worden war. Alsdann wurde der Harn der Tiere auf die Gegenwart von Zucker untersucht[5]). Injektion von frischem Pankreasextrakt erzeugt bei normalen Tieren Diabetes und steigert bei pankreasdiabetischen Tieren den Diabetes; gleichzeitig tritt unter der Einwirkung der Injektionen stets eine schwere und regelmäßig binnen kurzer Zeit zum Tode führende Störung des Allgemeinbefindens ein. Bei 70° inaktivierter Pankreasextrakt beeinflußt die Zuckerausscheidung nicht merklich, hat aber ebenfalls stark toxische Wirkung. Auf 100° erhitzter Pankreasextrakt kann ohne nachteilige Folgen injiziert werden[6]). Der Zuckerstich führt zu einer Blutdrucksteigerung, mit der eine Vergrößerung der Leber durch Hyperämie einhergeht. Die Blutdrucksteigerung, die veränderte Atmung und das Vorkommen von Fleischmilchsäure im Harn sprechen für die Zugehörigkeit der Piqûreglucosurie zur Gruppe der durch Asphyxie veranlaßten Glucosurien. Wie das Adrenalin, wenn auch in geringerem Grade, bewirkt auch das vasokonstriktorisch wirkende Bariumchlorid Glucosurie. Chloralhydrat und Alkohol, die in großen Dosen Gefäßlähmung hervorrufen, heben die Zuckerstichwirkung auf den Blutdruck und die Zuckerausscheidung auf. Die antiglucosurische Wirkung dieser Mittel ist nur teilweise durch eine Retention von der Niere aus und gar nicht durch die Entziehung der zu ihrer Paarung mit Glucuronsäure erforderlichen Kohlenhydrate bedingt. Morphium wirkt beim Kaninchen weder durch zuckertreibenden, noch der gefäßverengenden Wirkung des Zuckerstichs deutlich entgegen. Vorübergehende Hyperämie der Leber durch Abklemmung der Venae hepaticae mit folgender Aufhebung der Stauung verursacht Glucosurie[6]). Die Reizung des Splanchnicus mit dem faradischen Strom führte zu einer adrenalinogenen Glucosurie beim Hunde[7]). Der respiratorische Stoffwechsel ist bei den untersuchten Glucosurien verschieden, je nachdem die Glucosurie auf die eine oder andere Weise hervorgerufen worden war. Der respiratorische Quotient ist

---

[1]) Ch. Porcher, Biochem. Zeitschr. **23**, 370—401 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1037.

[2]) Eduard Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **124**, 1—28 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 901.

[3]) Frank P. Underhill u. Warren W. Hilditch, Amer. Journ. of Physiol. **25**, 66—76 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1813.

[4]) Frank P. Underhill, Amer. Journ. of Physiol. **27**, 331—339 [1910].

[5]) Erich Leschke, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1910**, 401—436.

[6]) Ernst Neubauer, Biochem. Zeitschr. **43**, 335—385 [1912].

[7]) Johann Grek, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 305—317 [1912].

bei der pankreatischen Glucosurie vermindert (ausgeschiedene CO_2 und absorbierter O vermehrt), bei der Adrenalinglucosurie unverändert (CO_2 und O vermehrt), bei der Phlorrhizinglucosurie vermindert (CO_2 und O vermindert). Das Verhalten bei der pankreatischen Glucosurie erklärt sich durch einen großen Fett- und Eiweißverbrauch. Die bei der Adrenalinglucosurie erhaltenen Resultate werden durch den infolge des Aufregungszustandes gesteigerten Stoffwechsel erklärt. Dieser vollzieht sich am Anfang, wo keine bemerkenswerte Acetosurie auftritt, auf Kosten der Fette. Späterhin, beim Erscheinen einer deutlichen Acetosurie, werden auch viel Eiweißstoffe verbrannt. Die bei der Phlorrhizinglucosurie auftretenden Veränderungen des respiratorischen Stoffwechsels sind schwieriger zu erklären[1]) Nach Frank und Isaac ist in der Leber immer eine geringe Menge Traubenzucker vorhanden, die mit dem Glykogen in einem Gleichgewicht sich befindet. Der Nervenreiz (Piqûre, Adrenalin) stört dieses Gleichgewicht, indem die Leberzelle veranlaßt wird, jenen Traubenzucker in das Blut zu sezernieren; in dem Maße, in dem dies geschieht, zerfällt etwas Glykogen usw.[2]). Katzen, welche gefesselt wurden, doch so, daß ihnen bei dieser Prozedur körperlicher Schmerz nicht zugefügt wurde, zeigten regelmäßig nach kurzer Zeit Zucker im Harn, vorausgesetzt, daß es sich um erregbare Tiere handelte und nicht um solche, die an das Verfahren schon gewöhnt waren oder aus sonstigen Gründen dabei ruhig blieben. Ebenso trat stets Zucker im Harn von Katzen auf, die in einem Käfig eingesperrt und während dieser Zeit von einem Hund angebellt und in Schrecken gehalten wurden. Bei Tieren, denen man vor Ausführung des Versuches die Nebennieren entfernt hatte, trat eine solche emotionelle Glucosurie nicht auf[3]). Die Glucosurie der warmblütigen Tiere nimmt mit der Zunahme der Temperatur ab, bei Fiebertemperatur hört sie ganz auf, weil der Zucker dann leichter oxydiert wird[4]). Der Gehalt an Blutzucker, sowie der Glykogengehalt der Muskeln und der Leber zeigen bei Fröschen eine gewisse Abhängigkeit von der Jahreszeit. Mit dem Eintritt der wärmeren Jahreszeit nimmt ersterer zu, letzterer ab. Die Beobachtung der Kältewirkung — die Frösche wurden dauernd auf Schnee oder Eis gehalten — ergab ein völlig verschiedenes Verhalten der Sommer- und Wintertiere. An den Winterfröschen trat in der Regel nach 1—3 Tagen eine Glucosurie auf, die 1—28 Tage ununterbrochen oder durch zuckerfreie Tage unterbrochen anhielt. Im Zusammenhang mit der Glucosurie zeigte sich gewöhnlich eine Hyperglucämie; doch war die absolute Höhe des Blutzuckergehaltes nicht ausschlaggebend für das Eintreten der Glucosurie. Die Kälteglucosurie hat auf den Glykogengehalt der Muskeln und der Leber keinen direkten Einfluß. Auch lange andauernde Zuckerausscheidung vermag den Glykogenvorrat nicht zu erschöpfen, in manchen Fällen tritt kaum eine wesentliche Veränderung des Glykogengehaltes ein. Das Verschwinden der Kälteglucosurie bei anhaltender Kältewirkung kann deshalb seine Ursache nicht in einer Glykogenverarmung der betreffenden Tiere haben. Alle der Kältewirkung ausgesetzten Frösche zeigten Albuminurie. Diese stand jedoch in keinem nachweisbaren Zusammenhang mit der Glucosurie. An den Sommerfröschen (Frösche, die in den Monaten April bis Juni eingefangen waren) konnte auch bei lange dauernder Kältewirkung keine Glucosurie erhalten werden. Erst mit dem Monat Juli erlangen die Frösche wieder die Fähigkeit, auf Kältereiz mit einer Glucosurie zu reagieren. Auch der Glykogengehalt der Sommerfrösche wird in ganz anderer Weise als bei den Winterfröschen beeinflußt. Während bei den letzteren trotz der bestehenden Glucosurie keine starke Abnahme des Glykogengehaltes auftritt, zeigt sich bei den Sommerfröschen ein intensiver Glykogenschwund als Folge der Kältewirkung. Der Blutzuckergehalt bleibt dabei annähernd normal[5]). Wird der Fettkörper bei Fröschen vor oder nach Erzeugung des Kältediabetes exstirpiert, so tritt gleichwohl Glucosurie auf, bzw. dauert die bestehende Glucosurie fort. Bei der Erzeugung des Kältediabetes scheint die Größe der einwirkenden Temperaturerniedrigung von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. In einzelnen Fällen genügt eine auf den Froschkörper einwirkende Temperatur von 0°, in anderen Fällen ist eine tiefere Temperatur erforderlich. Auch nach nahezu totaler Entfernung der Leber, ev. nach gleichzeitiger totaler Exstirpation des Fettkörpers, kann ein Kältediabetes

---

[1]) S. La Franca, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **6**, 1—15 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I. 1901.

[2]) E. Frank u. S. Isaac, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 293—328 [1911].

[3]) W. B. Cannon, A. T. Shohl u. W. S. Wright, Amer. Journ. of Physiol. **29**, 280—287 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 513.

[4]) Gaetano Gaglio, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Supplementband; Schmiedebergs Festschr. 224—227; Chem. Centralbl. **1908**, II, 2028.

[5]) M. Loewit, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 1—41 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 570.

erzeugt werden bzw. bestehen bleiben. Auch die Nebennieren scheinen am Zustandekommen des Kältediabetes nicht beteiligt zu sein. Es besteht keine nachweisbare Adrenalinämie der kälteglucosurischen Frösche[1]). Wohlgenährte Hunde sowie Hunde, welche längere Zeit gehungert hatten, wurden mit Äther narkotisiert; die Dauer der Narkose betrug $^1/_2$ Stunde bis 7 Stunden[2]). Der nach Ablauf der Anästhesie gelassene Harn wurde quantitativ auf Zucker untersucht. Bei den normalen Hunden betrug der Glucosegehalt des ersten nach Ablauf der Anästhesie gelassenen Harns 1,3—6,9%; bei den Hunden, welche gefastet hatten, 0—0,5%. Bei den normalen Hunden dauerte die Glucosurie nach Ablauf der Anästhesie 9—27 Stunden; bei den Hunden, welche gefastet hatten, dauerte sie, wenn sie überhaupt eintrat, 11—21 Stunden[2]).

Versuche an einem Diabetiker mit ziemlich schwerer Acidosis über den Einfluß von Buttersäure, Isovaleriansäure, Isocapronsäure, Phenylalanin, Tyrosin, l-Leucin und d-Leucin auf die Ausscheidung der Oxybuttersäure haben Baer und Blum[3]) angestellt. Thymol, Citral, Glykol, Methylal, Acetal, d-Glucuronsäure, Oenanthol und Diäthylmalonester werden vom Diabetiker im selben Maße wie vom Gesunden zerstört bzw. umgewandelt[4]). Nach Eingabe von Citral konnte beim Diabetiker weder die beim Kaninchen gefundene Säure[5]): $C_{10}H_{14}O_4$, noch die beim Hund beobachtete gepaarte Glucuronsäure nachgewiesen werden[4]). Über den respiratorischen Stoffwechsel des Diabetikers bei verschiedener Kostform hat Leimdörfer Versuche angestellt[6]). Die verminderte zuckerkonsumierende Kraft des diabetischen Herzens kann bisweilen durch Zugabe von Pankreasextrakt bis zu einem gewissen Grade verbessert werden[7])[8]). Auch bei stärkster Hyperglykämie beim Diabetes bleibt die antitryptische Wirkung des Blutes unverändert[9]). Bei Diabetes mellitus ist die Menge des Blutzuckers erhöht; ein Parallelismus mit der Zuckerausscheidung im Harn besteht indessen nicht. Außerordentlich hohe Blutzuckerwerte werden bei Koma gefunden. In allen Fällen ist das Blutplasma reicher an Zucker als das Gesamtblut. Nur in einem Fall von Diabetes fanden Rolly und Oppermann[10]) einen völlig normalen Zuckergehalt des Blutes, der selbst nach reichlicher Kohlenhydratkost, bei welcher der Harnzucker stark anstieg, die Grenzen des normalen nicht überstieg. Der typische Diabetiker reagiert auf Glucosezufuhr mit einer Erhöhung der Blutzuckermenge auf das Doppelte. Fleischzufuhr bewirkt beim schweren Diabetiker eine mäßige Erhöhung der Blutzuckermenge, dasselbe geschieht bei Zufuhr von Pflanzeneiweiß (Aleuronat). Weder bei normalen Menschen noch bei fleisch- oder pflanzenfressenden Tieren hat Eiweißgenuß eine derartige Wirkung auf den Zuckergehalt. Die verschiedenen kohlenhydrathaltigen Substanzen üben, selbst wenn sie ein und dieselbe Kohlenhydratart enthalten, auf die Glucosurie der Diabetiker einen verschiedenen Einfluß aus. Eine besondere Stellung nehmen die Kohlenhydrate des Hafers ein, die selbst in großen Mengen bei mehreren Glucosuriefällen keine Steigerung der Glucosurie hervorrufen. Diese Eigentümlichkeit in der Wirkung des Hafers führt zur Annahme, daß in der chemischen Natur der im Hafer enthaltenen Kohlenhydrate im Vergleich mit anderen Kohlenhydraten ähnlicher Zusammensetzung ein gewisser Unterschied besteht. Die Haferdiät dürfte deshalb in der Diabetestherapie, falls Indikationen zur Verordnung von Kohlenhydraten vorliegen, wertvolle Dienste leisten[11]).

Die Beeinflussung der Zuckerausscheidung durch den Hafer bei Diabetes war nicht abhängig von der Schwere des Falles. Wahrscheinlich spielt bei der Wirkung des Hafers

[1]) M. Loewit, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 420—433 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 927.

[2]) P. B. Hawk, Arch. of Internal Med. **8**, 39—57 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1493.

[3]) Julius Baer u. Leon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **62**, 129—138 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 947.

[4]) Oswald Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, 206—225 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1238.

[5]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 410 [1910]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 82.

[6]) Alfred Leimdörfer, Biochem. Zeitschr. **40**, 326—347 [1912].

[7]) Knowlton u. Starling, Journ. of Physiol. **45**, 146 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2122.

[8]) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 470—472 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1443.

[9]) Kurt Meyer, Biochem. Zeitschr. **40**, 125—127 [1912].

[10]) Fr. Rolly u. Fr. Oppermann, Biochem. Zeitschr. **49**, 278—292 [1913].

[11]) F. W. Werbitzki, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **6**, 235—252 [1909]; Chem. Centralblatt **1909**, I, 2007.

eine Retention von Kohlenhydraten im Blute eine Rolle. Die günstige Einwirkung des Hafers auf die Glucosurie war bei Wiederholung nicht stets die gleiche, selbst da wo Zucker bis auf Spuren aus dem Harn verschwand. Trotz prompten Rückganges der Acidose nach Verabreichung des Hafers gelang es nicht, selbst bei hohen Natrondosen dieselbe völlig zum Verschwinden zu bringen; vielmehr ist anzunehmen, daß trotz vermehrter Ausscheidung Ketonsubstanzen in erheblicher Menge im Körper zurückbleiben[1]). Wiewohl die Theorie einer spezifischen Wirkung des Hafers auf die glucolytischen Prozesse sich nicht bestätigen ließ und sich im Vergleich mit anderen Kohlenhydraten nur graduelle Unterschiede ergaben, so erwies sich doch die Haferkur in Kombination mit eiweißarmer Fettgemüsekost und Alkalidarreichung vorteilhafter und schonender als die Verwendung anderer Mehlsorten. Eine aussichtsreiche Therapie ist dann gewährleistet, wenn ihr Erfolg durch Herabgehen des Blutzuckerspiegels erkennbar ist. Größere Bedeutung als der Haferwirkung kommt der Alkalizufuhr zu. Sie ist in allen Fällen von Coma diabeticum indiziert. Die Menge des Natriumhydrocarbonats soll so groß sein, daß der Harn dauernd alkalisch bleibt. Gelingt dies mit 40—50 g, so liegt die Gefahr des Komas nicht vor[2]). Bei Hafermehl kommt wahrscheinlich nicht das biochemische Verhalten der Stärke, sondern die durch physikalische Eigenschaften des Mehles bedingte langsame Resorption als ausschlaggebendes Moment für die therapeutische Wirkung in Betracht[3]). Le Goff[4]) hält es für möglich, daß die vermehrte Zuckerkonsumation und die dadurch bewirkte alimentäre Glucosurie und Saccharosurie eine Ursache der Zunahme des Diabetes sein könnte.

Glykolyse. Ein glykolytisches Ferment der californischen „steambeer"-Hefe beschleunigt die Zersetzung der Glucose bei etwa 70°. Das Ferment erzeugt kein Gas und keinen Alkohol. Seine Wirkung wird durch ein schnelles Dunkeln der Flüssigkeit bemerkbar. Gleichzeitig tritt eine stark saure Reaktion ein, und unter Abscheidung einer kohlenähnlichen Masse tritt ein caramellähnlicher Geruch auf[5]). Aus den Blütenkolben von Sauromathum venosum Schott ließ sich durch Auspressen und Niederschlagen des ausgepreßten Saftes mit Alkohol oder Aceton ein Rohenzym gewinnen, welches Glucose unter Bildung von Kohlensäure und organischen Säuren, aber ohne Bildung von Alkohol spaltet. Auch in den Blättern von Sauromathum wurde ein ähnlich, aber schwächer wirkendes Enzym erhalten. In dem Ätherextrakt der sauren Flüssigkeit wurde Citronensäure nachgewiesen[6]). Die Alkalinität des Blutes in den für glykolytische Versuche in Betracht kommenden Zeiten ruft keinerlei analytisch nachweisbaren Verluste an Glucose hervor[7]).

Anwesenheit des Phosphat- oder Carbonations in hinreichender Konzentration ist eine wesentliche Bedingung für das Zustandekommen der Glykolyse. Geschieht die Konzentration an diesen Anionen durch Verdünnung mit Wasser oder durch Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung unter einen gewissen Grad, so wird die Glykolyse geschwächt bzw. ganz aufgehoben. Die farblosen Blutkörperchen beteiligen sich energisch an der Glykolyse; eine geeignete Reaktion des Mediums, wie auch eine ausreichende Konzentration an Phosphaten ist für das Zustandekommen der Glykolyse auch hier erforderlich. Eine im Vergleich mit den roten Blutkörperchen ausgesprochen ausgiebigere Glykolyse der farblosen Blutkörperchen tritt in den Versuchen von Rona und Arnheim[8]) nicht eindeutig zutage. Die Glykolyse im Blut ist hauptsächlich an die intakten Formelemente desselben geknüpft. Gegen die summarische Auffassung, die Glykolyse wäre ein Oxydationsvorgang, spricht die sehr ausgesprochene Glykolyse in einer reinen Wasserstoffatmosphäre[9]). Glykose steigert die Milchsäurebildung in gewaschenen Blutkörperchen merklich[10]).

---

[1]) H. Jastrowitz u. H. Beuttenmüller, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 365—381 [1911].

[2]) Walther Weiland, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **12**, 116—152 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 322.

[3]) H. Jastrowitz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **12**, 207—220 [1913].

[4]) J. Le Goff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1785—1787 [1911].

[5]) Viktor Borckner, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 1213—1229 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1682.

[6]) Th. Weevers, Verslag d. Kon. Acad. v. Wet., afd. Wis-en Natuurk. **20**, 206—213 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1868.

[7]) L. Michäelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. **23**, 364—369 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1037.

[8]) P. Rona u. F. Arnheim, Biochem. Zeitschr. **48**, 35—49 [1912].

[9]) P. Rona u. A. Döblin, Biochem. Zeitschr. **32**, 489—508 [1911].

[10]) G. Embden, K. Baldes u. E. Schmitz, Biochem. Zeitschr. **45**, 108—133 [1912].

Das Drehungsvermögen einer 5—20 proz. d-Glucoselösung nimmt zu, das Reduktionsvermögen wird gleichzeitig geringer, wenn man sie mit Blutserum von Schwein oder Hammel in der Wärme stehen läßt[1]).

Die Intensität der Glykolyse im normalen Blute ist am stärksten in den ersten 6 Stunden, und nach 24 Stunden sind kaum nachweisbare Spuren von Zucker im Blute vorhanden. Dem lackfarbenen Blute geht die glykolytische Fähigkeit nicht ab; man findet nur eine Schwächung der glykolytischen Kraft in den ersten 2, 3 Stunden, infolge der gesteigerten Bildung von virtuellem Zucker. Bei pankreaslosen Hunden ist die glykolytische Kraft gehemmt und kann nach einem längeren Zeitraum nach der Operation vollständig aufgehoben werden. Bei den thyreo-parathyreoidektomierten Hunden ist in den ersten 6 Stunden die Glykolyse im Blute verlangsamt; nach 24 Stunden aber ist der Betrag der Glykolyse derselbe wie im normalen Blute. Die Bildung des virtuellen Zuckers im Blute ist bei diesen Tieren während der ersten 5—6 Stunden verstärkt[2]). Glucoselösungen verlieren unter der Einwirkung der Leukocyten in Gegenwart von 15% Hendersonschen Phosphagemischs einen Teil ihrer Reduktionsvermögen; eine Wiederherstellung desselben durch Kochen mit verdünnten Säuren ist nicht möglich. Die Geschwindigkeit der Glykolyse ist der Konzentration der Zuckerlösung umgekehrt proportional. Bei Gegenwart von reinem Wasser an Stelle des Phosphatgemisches sind die Leukocyten ohne Einwirkung auf Glucose; Toluol verhindert die Einwirkung auch in Gegenwart des Phosphatgemischs. Bei der Glucolyse durch Leukocyten bildet sich unter anderem Paramilchsäure[3]). Eine durch Zusatz von destilliertem Wasser lackfarben gemachte und durch weitere Behandlung zellfrei erhaltene Blutkörperchenauflösung ist unfähig, Traubenzucker zu zerstören, vermag aber d, l-Glycerinaldehyd sowie Dioxyaceton ebensogut in Milchsäure umzulagern, wie intakte Blutkörperchen. Dabei entsteht aus dem Glycerinaldehyd ein Gemenge von d l- und l-Milchsäure. Daraus folgert Griesbach, daß die Umwandlung der Glucose durch mindestens zwei verschiedene Fermente bewirkt wird, die die beiden zugrunde liegenden chemischen Prozesse herbeiführen. Das eine Ferment bewirkt den Zerfall der Glucose in 2 Mol. Triose; dieses Ferment wird bei Schädigung der Blutkörperchen leicht zerstört. Das zweite Ferment bewirkt die Umlagerung des Glycerinaldehyds bzw. des Dioxyacetons in Milchsäure und bleibt auch nach Zerstörung der Zellen in der Blutlösung wirksam[4]).

Die Tatsache, daß Glucose Mannose und Fructose bei der Behandlung mit Leukocyten in d-Milchsäure, nicht aber in d, l-Milchsäure überführt werden[5]), spricht gegen die Annahme von Embden[6]), wobei bei der Umwandlung des Traubenzuckers in Milchsäure durch Blutkörperchen Glycerinaldehyd als Zwischenprodukt auftrete. Weder die Globulinnoch die Albuminfraktion, noch frisches Serum vom Blute des immunisierten Tieres bewirkten eine Änderung des Drehungsvermögens eines Glucose-Galaktose-Gemisches, welche nicht durch Bakterientätigkeit erklärt werden konnte[7]). Ein Unterschied in der glykolytischen Wirkung der Muskelextrakte von normalen und von pankreasektomierten Hunden wurde nicht beobachtet, weder wenn sie allein, noch wenn sie mit Pankreasextrakt vermischt zur Anwendung kamen[8]). Es ist möglich, aus gefrorenen Muskeln ein Plasma zu gewinnen, welches Fermente enthält, die imstande sind, aus Glucose Milchsäure, Kohlensäure und Alkohol zu bilden[9]). Unter der Einwirkung von Muskelplasma-Pankreasextrakt-Gemisch verschwinden aus dem Reaktionsgemisch erhebliche Mengen Glucose, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Glucoselösung war. Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure lassen sich im Reaktionsprodukt nicht nachweisen, wohl aber ein Körper, der ein Biosazon der Zusammensetzung $C_{24}H_{32}O_9N_4$ (mikroskopische Platten aus Wasser, Schmelzp. 190—200°) liefert und demnach als ein Kondensationsprodukt der Glucose anzusprechen ist. Wird eine konz. Glucoselösung, die unter der Einwirkung von Muskelplasma-Pankreasextrakt einen Teil ihres Reduktionsvermögens verloren hatte, mit verdünnter Salzsäure gekocht, oder wird sie auf das 10fache Volumen verdünnt und wiederum der Einwirkung von Muskelplasma + Pankreasextrakt unterworfen, so stellt sich das ursprüngliche Reduktions-

[1]) Leonidas Doxiades, Biochem. Zeitschr. **38**, 306—309 [1912].
[2]) J. Edelmann, Biochem. Zeitschr. **40**, 314—325 [1912].
[3]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 361—370 [1912].
[4]) Walter Griesbach, Biochem. Zeitschr. **50**, 457—467 [1913].
[5]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 149—154 [1913].
[6]) G. Embden, Biochem. Zeitschr. **45**, 108 [1912].
[7]) W. M. Bayliss, Journ. of Physiol. **43**, 455—466 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1668.
[8]) Hugh Mc Guigan u. C. L. von Hess, Amer. Journ. of Physiol. **30**, 341—351 [1912].
[9]) Fred Ransom, Journ. of Physiol. **40**, 1—16 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1146.

vermögen der Lösung wieder her[1]). Levene und Meyer[2]) untersuchten den Einfluß von Leber und Muskelgewebe von Kaninchen auf Glucose bei Gegenwart und in Abwesenheit von Pankreasextrakt. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Muskelgewebe und Pankreasextrakt erfolgte eine Kondensation der Glucose, die durch Hydrolyse rückgängig gemacht werden konnte; in den übrigen 3 Fällen blieb die Glucose unverändert. Ferner wurde die Einwirkung der folgenden Gewebe vom Hunde auf Glucose bei Gegenwart und in Abwesenheit eines Fermentaktivators untersucht: Muskulatur, Lunge, Darm, Leber, Niere, Pankreas, Milz. Als Aktivatoren wurden Pankreas- und Milzextrakt angewendet. Die Gewebe wurden sowohl in Form von Gewebsplasma wie auch als Gewebsbrei angesetzt. Eine Kondensation der Glucose erfolgte bei der Einwirkung von Leberbrei, von Muskelplasma + Milzextrakt, Lungenplasma + Milzextrakt, Leberplasma + Milzextrakt, Pankreasplasma + Milzextrakt, Muskelbrei + Milzextrakt, Lungenbrei + Milzextrakt, Leberbrei + Milzextrakt, Pankreasbrei + Milzextrakt. In den übrigen Fällen blieb die Glucose unverändert. Sie wurde in keinem Falle zerstört[2]). Die wässerige Lösung zeigt nach 3—4stündiger Einwirkung von zerkleinerter Leber keine Änderung des Reduktionsvermögens[3]). Das isolierte Kaninchenherz ist ebenso wie der Kaninchendarm imstande, Glucose zu zerstören. Zusatz von Glucose übt einen mächtig anfachenden Einfluß auf die Tätigkeit des in der Tyrodeschen Lösung schlagenden Kaninchenherzens aus[4]). Im künstlich durchbluteten Säugetierherzen (Kaninchen, Hund) wird bei 4 stündiger Perfusionsdauer Glucose abgebaut[5]). Camis[6]) konnte feststellen, daß bei der Tätigkeit des Kaninchenherzens beträchtliche Mengen Zucker verschwinden, und zwar erforderte die gleiche mechanische Arbeit um so mehr Zucker, je größer die Belastung des Herzens war. Eine direkte Proportionalität zwischen Zuckerverbrauch und Herzarbeit konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Die Herzen der Katze und des Fuchses verbrauchten unter denselben Versuchsbedingungen keinen Zucker[6]). Läßt man Borsäure und Glykokollmischung auf die Phosphatglykolyse wirken, dann ergibt der Zusatz der isohydrischen Glykokollmischung eine intensive Hemmung bzw. völlige Verhinderung der Phosphatglykolyse, abhängig von der Glykokollkonzentration, während die Borsäuremischung ohne jeden Einfluß ist[7]). Die aus alkoholischem Pankreasextrakt durch Umsetzung mit Eisensalzen gewinnbaren eisenhaltigen Substanzen, deren chemische Natur noch unaufgeklärt ist, besitzen die Eigenschaften einer Peroxydase gegenüber Traubenzucker. Genauer untersucht wurde die Ferrifällung. Sie ist gegen erhöhte Temperatur nicht unempfindlich, jedoch wurde ein völlig gleichartiges Verhalten bei verschiedenen Fällungen nicht beobachtet. Da der eisenhaltige Blutfarbstoff in Gegenwart von H_2SO_4 Traubenzucker nicht angreift, so ist die Glykolyse durch das untersuchte Präparat möglicherweise durch einen aktivierenden, d. h. die Zuckerspaltung anregenden alkohollöslichen Bestandteil des Pankreas veranlaßt. Pepsinsalzsäure und Pankreatin zerstören das glykolytische Vermögen nicht. Die Oxydationsprodukte der untersuchten Glykolyse sind neben einer geringen Menge Kohlensäure Ameisensäure und Polyoxysäuren. Die nachweisbaren Spaltprodukte des Zuckers sind Formaldehyd (sehr wenig) und Pentose (reichlicher). Das Reaktionsbild entspricht im wesentlichen dem bei früheren Spaltungen und Oxydationen des Traubenzuckers beobachteten[8]).

Weiteres Verhalten im Tierkörper: Die Verfütterung von 50 g Glucose an einen Hund hatte zur Folge, daß der Zuckergehalt des Blutes zunächst anstieg; er war aber schon bei Beginn der dritten Stunde wieder auf seinen normalen Wert zurückgegangen. Das Volumen des Blutes nahm während der zweiten Stunde zu. Der Stoffwechsel zeigte um diese Zeit eine Steigerung um 20% seines normalen Grundwertes. Noch während der vierten Stunde, zu einer Zeit, wo die letzten Mengen der aufgenommenen Glucose resorbiert wurden, bestand ein gesteigerter Stoffwechsel und reichliche Wasserausscheidung durch den Harn. Während der zweiten, dritten und vierten Stunde betrug der respiratorische Quotient annähernd 1 nach Anbringung einer Korrektion für Proteinstoffwechsel. In der fünften Stunde aber, als der

---

[1]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **9**, 97—107 [1911].
[2]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 353—359 [1912].
[3]) Ida Smedley, Journ. of Physiol. **44**, 203—205 [1912].
[4]) P. Neukirch u. P. Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **148**, 285—294 [1912].
[5]) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 462—469 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1443.
[6]) Mario Camis, Zeitschr. f. allg. Physiol. **8**, 371—404 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1195.
[7]) Walther Löb u. S. Gutmann, Biochem. Zeitschr. **46**, 288—295 [1912].
[8]) Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **29**, 314—346 [1910].

Stoffwechsel seinen normalen Wert erreicht hatte, ergab sich ein respiratorischer Quotient von 0,83; es wurde demnach ein Gemisch von Kohlenhydraten und Fett oxydiert[1]).

Nach Verfütterung von 50 g Glucose in 150 ccm Wasser an einen Hund erfolgte bereits in der ersten Stunde eine rasche Resorption des Zuckers; der Zuckergehalt des Blutes stieg an, wogegen der Hämoglobingehalt sich nicht wesentlich veränderte. Am Ende der zweiten Stunde waren $^2/_3$—$^3/_4$ des aufgenommenen Zuckers resorbiert; verhältnismäßig wenig war durch die Leber als Glykogen zurückgehalten; der Zuckergehalt des Blutes war wieder normal, der Hämoglobingehalt verringert. In der vierten Stunde wurde die Resorption der Glucose vollständig; dabei nahm die Harnsekretion plötzlich stark zu. Während der fünften Stunde ging der Stoffwechsel wieder auf seinen Grundwert zurück, die Harnmenge war verringert und der Hämoglobingehalt des Blutes normal oder höher als normal[2]).

Nach Zufuhr von 100 g Glucose per os an Menschen sank der respiratorische Quotient in den ersten Minuten infolge Vermehrung des Sauerstoffverbrauches ab, stieg dann eine halbe Stunde nach der Zuckerdarreichung an, bis der Maximalwert von etwa 1,0% nach etwa 2 Stunden erreicht war. Erst nach 4 Stunden war die Wirkung der Zuckerzufuhr nicht mehr erkennbar. Gleichzeitig stiegen Umsatz und Ventilation an. Wurden nach der Zuckerzufuhr zur Zeit der intensivsten Zuckerverbrennung, sobald der respiratorische Quotient anstieg, 30 ccm Alkohol eingegeben, so sank nunmehr der Quotient sofort erheblich ab und blieb niedrig; 3 Minuten nach Zufuhr des Alkohols war diese Wirkung schon ausgeprägt. Bei gleichzeitiger Verabreichung von Zucker und Alkohol blieb der Quotient von Anfang an und selbst 2 Stunden nach Alkoholgaben vermochte Fructosezufuhr den Quotienten noch nicht zu erhöhen. Daß wirklich der Alkohol an Stelle der Kohlenhydratcalorien trat, geht daraus hervor, daß die durch Glucose herbeigeführte Umsatzsteigerung auch nach Alkoholdarreichung keine Veränderung erfuhr, und daß der kalorische Umsatz in der Zeiteinheit durch die Alkoholzufuhr nicht geändert wurde. Daß die narkotische Wirkung des Alkohols für die beobachteten Erscheinungen nicht verantwortlich ist, wird durch die Beobachtung bestätigt, daß Opium, an Stelle von Alkohol dargereicht, die Zuckerverbrennung nicht in der gleichen Weise beeinflußt[3]).

Die Assimilationsgrenze der per os verabreichten Glucose ist bei den verschiedenen Tieren sehr variabel. Sie ist schwer zu erreichen beim Hund, sehr leicht beim Kaninchen. Es bestehen neben diesen artspezifischen Differenzen individuelle Unterschiede, welche von der Geschwindigkeit der Eingabe und Resorption, dem verschiedenen physiologischen Zustande des Organismus und der einzelnen Organe (Leber, Nieren, Muskeln, Magen) und der Umgebung abhängen. Alle diese Faktoren können die Umwandelbarkeit des Zuckers in Glykogen beeinflussen und so die Assimilationsgrenze verschieben[4]).

Durch Eingießung von Glucose in den Magen in einer Menge, die 50—80% des Energiebedarfes der Hungertiere deckt, wird die Wärmeproduktion erhöht[5]). Über Absorption aus der Bauchhöhle von lebenden und toten Meerschweinchen hat Martin H. Fischer[6]) Versuche angestellt. Hunde verbrennen das ihnen unter die Haut gebrachte Gemisch von fremdem Blutserum und Glucose eine Zeitlang (8—12 Tage) vollständig und verwenden es gut, doch ist die Verwertung der zugeführten chemischen Energie geringer als bei enteraler Zufuhr[7]). Die Versuche von Steppuhn und Schellbach[8]) konnten für den Hund die Zunahme der Ameisensäureausscheidung nach Glucosezufuhr beweisen[8]). Durch Fütterung von Glucose läßt sich eine von der Menge der Zufuhr abhängige Eiweißersparnis erzielen bis zu einem Maximum von annähernd 55%. Der Sparwert von Glucose und Stärke ist höchstwahrscheinlich gleich, wenn die Nahrungsaufnahme gleichmäßig in mehreren Mahlzeiten auf den ganzen Tag verteilt gegeben wird. Der maximale Sparwert übertrifft den des Leims um ein beträchtliches. Durch pathologische Zustände wird der maximale Sparwert wahrscheinlich beeinflußt[9]).

---

[1]) Graham Lusk u. J. A. Riche, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 27—47 [1912]; Chem. Centralblatt **1912**, II, 1782.

[2]) Gertrude Fisher u. Mary B. Wishart, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 49—61 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1782.

[3]) P. Tögel, E. Brezina u. A. Durig, Biochem. Zeitschr. **50**, 296—345 [1913].

[4]) Giovanni Battista Zanda, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 277—282 [1912].

[5]) Paul Hári, Biochem. Zeitschr. **44**, 66—83 [1912].

[6]) Martin H. Fischer, Kolloidchem. Beihefte **2**, 304—342 [1911].

[7]) L. Ornstein, Biochem. Zeitschr. **44**, 140—156 [1912].

[8]) O. Steppuhn u. H. Schellbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 274—286 [1912].

[9]) M. Wimmer, Zeitschr. f. Biol. **57**, 185—236 [1911].

Die Versuche von Nishi[1]) beweisen eine Exkretion und eine Rückresorption von Zucker in der Niere. Das Glomerulusfiltrat ist normalerweise und besonders bei jeder Hyperglucämie zuckerhaltig. Der Zucker wird auf dem Wege durch die Harnkanälchen zurückresorbiert, und der Harnkanälcheninhalt wird bei normalen Tieren und auch bei bestehender Hyperglucämie ohne Glucosurie schon im Mark zuckerfrei. Die Zuckerabscheidung in der Niere bei der Phlorrhizinvergiftung findet vermutlich in den Harnkanälchen, und zwar vorzugsweise im Markteil der Niere statt[1]). Lépine und Boulud[2]) bestimmten die Mengen der Glucose, welche ausgeschieden wird, nachdem einerseits durch die Urether physiologische Kochsalzlösung von 80 cm Druck, andererseits, wenn gifthaltige Kochsalzlösung (z. B. 4‰ Quecksilberchlorid, 4‰ Chininchlorid, Chloroformwasser) auf die Nieren einwirken gelassen wurden. Die Versuche sprechen für eine normal stattfindende Resorption des Zuckers in den Nieren. Bei den vergifteten Tieren ist die Rückresorption vermindert[2]).

Als Hunden 50 g Traubenzucker zusammen mit 126 g Fleisch bzw. 55 g Traubenzucker mit 87 g Fleisch verfüttert war, trat eine erhebliche Abnahme der Linksdrehung des Blutserums bzw. Plasmas ein. Besonders deutlich zeigt sich dies in einem weiteren Versuch, wobei 135 g Traubenzucker ohne weitere Zugabe verfüttert worden sind[3]).

Bei gewöhnlichem Nahrungszustande bewirkt Zufuhr von Glucose eine deutliche Steigerung des Gaswechsels. Eine einmalige Zufuhr bewirkt eine vorübergehende Steigerung; bei der Darreichung in mehreren gleich großen Dosen in gleichmäßigen Intervallen hält sich die Kohlensäureausscheidung auf einer unveränderten Höhe mehrere Stunden hindurch. Die Größe der Steigerung der Kohlensäureabgabe wächst genau proportional mit der zugeführten Dose bis zu einer gewissen Grenze; die maximale Steigerung wird bei einer Dose von etwa 150 g Glucose erreicht. Der Verlauf der Stickstoff- bzw. der Phosphorsäureausscheidung mit dem Harne wird durch die gleichmäßige oder einmalige Zufuhr von Glucose nicht beeinflußt[4]).

In keinem Fall konnte eine Entstehung von Zucker aus Tyrosin mit Sicherheit nachgewiesen werden[5]). Glucosamin wird im Organismus nicht in Glucose verwandelt. Es ist festgestellt, daß bei einem mit Phlorrhizin gefütterten Hund[6]) und bei einem diabetischen Menschen[7]) aus 100 Teilen zersetzten Eiweißes 58 Teile Glucose hervorgehen können. 45% der gesamten Zuckerausscheidung können aus den vier Aminosäuren: Glykokoll, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure entstehen[5]).

Nach Chaveau und nach Lafon[8]) zieht der Organismus aus der potentiellen Energie des dargereichten Eiweißes nur in relativ eng begrenztem Maße Vorteil, und der Nährwert des Eiweißes, als Energienahrung betrachtet, darf nur nach demjenigen berechnet werden, welche durch die aus dem Eiweiß entstehende Glucose repräsentiert wird. Die gleichzeitige Einverleibung von Glucose und verdünnter Salzsäure (18—12 g Glucose und 90—60 ccm $^1/_4$ n-Salzsäure) führt beim Kaninchen zu einem relativ deutlichen Glykogenschwund in der Leber, bedeutender Hyperglykämie und starker Glucosurie während wässerige Glucoselösungen unwirksam sind. In tiefer Chloralhydratnarkose und nach doppelseitiger Splanchnicotomie tritt ebenfalls dieselbe Erscheinung auf. Durch Strychninkrämpfe glykogenarm gemachte Tiere zeigen die Erscheinung des „Säurediabetes" nicht. Der Angriffspunkt der Säure ist die Leber. Bei Durchströmungsversuchen an der Schildkrötenleber tritt bei Durchleitung saurer Flüssigkeiten eine Verminderung des Glykogengehaltes auf; ein Teil des Glykogens tritt als solches in die Durchströmungsflüssigkeit. Ähnlich fallen Versuche an Hunden aus[9]). Wird bei rectaler Verabreichung besser wie Lactose resorbiert[10]). Übt einen starken Einfluß

---

[1]) M. Nishi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **62**, 329—340 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1935.

[2]) R. Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1774—1777 [1912].

[3]) Emil Abderhalden u. Paul Kawohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 15 [1910].

[4]) Alfred Gigon, Archiv f. d. ges. Physiol. **140**, 509 [1911].

[5]) A. J. Ringer u. Graham Lusk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 106—119 [1910].

[6]) Reilly, Nolan u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **1**, 395 [1898]. — Stilès u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 67 [1903].

[7]) Mandel u. Lusk, Deutsches Archiv f. klin. Med. **81**, 472 [1904].

[8]) G. Lafon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 952—954 [1913].

[9]) Herbert Elias, Biochem. Zeitschr. **48**, 120—143 [1912].

[10]) H. W. Bywaters u. A. Rendle Short, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 426—445 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1829.

auf die Darmbewegung von Kaninchen aus. Während des Versuches nimmt die Menge der Glucose ab[1]).

Zusatz von Glucose verlangsamt stets die Verdauung von Casein mit Pepsinsalzsäure. Diese Verlangsamung ist der zugefügten Glucosemenge proportional[2]). Praktisch so gut wie glykogenfreie Leber des Kalt- und Warmblüters (Frosch, Kaninchen) besitzt die Fähigkeit, unter passenden Bedingungen postmortal Zucker zu bilden[3]). Die Leber der Frösche bildet in der Ringerlösung (Ringerleber) Zucker. Es ist anzunehmen, daß diese Zuckerbildung ein normaler, vitaler Vorgang ist. Bluthaltige und vom Blut befreite Lebern verhalten sich hinsichtlich der Zuckerproduktion gleich; die Gegenwart des diastasehaltigen Blutes spielt demnach keine Rolle. Die Zuckerbildung im Leberbrei stimmt nahe überein mit derjenigen der Ringerleber; die durch Alkohol abgetötete Leber ist diastatisch unwirksam[4]). Beim Hunde läßt sich durch intravenöse Injektion von Zuckerlösungen ein reichlicher Glykogenansatz in der Leber erzielen. Der Versuch gelingt nur, wenn jeder cerebraler Reiz ferngehalten wird, entweder durch Narkose (Opium) oder durch Unterbrechung der zentrifugalen, zur Leber führenden Bahnen. Der Verdauungszustand des Tieres ist nicht wesentlich. Die Zufuhr des Zuckers durch Pfortaderäste ist günstiger als durch Körpervenen. Der Zusatz von Pankreasextrakten, besonders aus funktionierendem Pankreas, zu Zuckerlösungen ergibt besonders reichliche Glykogenbildung[5]). Nach Verfütterung von Glucose an Weinbergschnecken (Helix pomatia) trat im Körper derselben Glykogen auf[6]). Bei Durchblutungsversuchen am überlebenden Darm zeigte es sich, daß die im durchgeflossenen Blut wiedergefundene Menge Zucker viel kleiner war als die aus dem Darm verschwundene Menge. Ähnliche Resultate ergaben Durchspülungsversuche mit Ringerlösung; doch waren die Zuckerverluste hier geringer. Vielleicht wird der resorbierte Zucker durch Eiweißkörper des Blutes gebunden und entzieht sich dadurch dem Nachweis[7]). Die durch 1% Guanidinchlorhydrat ausgelösten Zuckungen von Froschmuskeln in 0,6% Kochsalz oder Ringerscher Lösung werden bei Ersatz von nur 0,2% Kochsalz durch Glucose derart gehemmt, daß entweder der Eintritt von Zuckungen verhindert oder bestehende Guanidinzuckungen unterdrückt werden[8]). Die Glucose des Blutes wird zur Lactosesynthese in der Brustdrüse verwendet. Wahrscheinlich ist der Blutzucker die Vorstufe beider Lactosekomponenten, sowohl der Glucose als der Galaktose[9]). Die Versuche von Romkes[10]) zeigen, daß die Glucosemoleküle in die Leberzellen eindringen; die Zellkerne sind hingegen für Zucker impermeabel[10]). Glucosehaltiges wässeriges Milieu erhöht stark die Permeabilität tierischer Darmmembranen für Kochsalz und Ammoniumchlorid[11]).

Verhalten im Pflanzenkörper: Im allgemeinen vermindert ein Zuckerzusatz zu den Nährböden die Ammoniakproduktion der Bakterien[12]). In konz. Lösungen von Glucose zeigte sich im Verlaufe der Einwirkung von Fermenten aus Aspergillus Oryzae infolge Bildung eines nicht reduzierenden Polysaccharids eine deutliche Abnahme des Reduktionsvermögens und der Molekularkonzentration und eine Zunahme der mittleren Molekulargröße. Unter der Annahme, daß in der konz. Lösung das Wasser nicht bloß als Lösungsmittel dient, sondern an der Reaktion teilnimmt, diese bimolekular macht und dadurch verzögert, versuchten Pantanelli und Faure[13]) durch Zugabe fremder Molekeln

---

[1]) Paul Neukirch u. Peter Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **144**, 555—568 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1477.

[2]) N. E. Goldthwaite, Journ. of Biol. Chemistry **7**, 69—81 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1273.

[3]) M. Loewit, Archiv f. d. ges. Physiol. **136**, 572—594 [1910].

[4]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **49**, 40—80 [1913].

[5]) Ernst Freund u. Hugo Popper, Biochem. Zeitschr. **41**, 56—70 [1912].

[6]) H. Erhard u. F. Zieglwallner, Zeitschr. f. Biol. **58**, 541—557 [1912].

[7]) J. Dunin-Borkowski u. H. Wachtel, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1912**, Reihe B, 746—752; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1214.

[8]) V. E. Henderson, Centralbl. f. Physiol. **24**, 519—523 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1550.

[9]) D. Noel Paton u. E. P. Catheart, Journ. of Physiol. **42**, 179—188 [1911].

[10]) P. C. Romkes, Biochem. Zeitschr. **14**, 254—274 [1908].

[11]) Ernst Mayerhofer u. Ernst Stein, Biochem. Zeitschr. **27**, 376—384 [1910].

[12]) Karl Ernst Boehncke, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **74**, 81—109 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 843.

[13]) E. Pantanelli u. G. Faure, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 389—394 [1910]; Chem. Centralbl **1910**, II, 74.

(Kaliumchlorid, Kochsalz, Kaliumsulfat) die Molekularkonzentration des Wassers und seinen der synthetisierenden Wirkung der Fermente entgegengesetzten Einfluß in gleicher Weise wie durch vermehrte Glucosekonzentration zu vermindern. Die Versuche gaben negative Resultate. Dagegen konnte eine Kondensation nachgewiesen werden, wenn die Hälfte der Glucosemoleküle durch Mannit ersetzt wurden[1]). Der Zuckergehalt scheint sich bei in Mieten lagernden Kartoffeln ungefähr mit der Mietentemperatur zu ändern. Die zuckerreichen Kartoffeln neigen mehr zur Fäulnis als die zuckerarmen. Mit zunehmender Fäulnis nimmt der Zuckergehalt ab. Durch Wärme oder Kälte läßt sich der Zuckergehalt der Kartoffeln verringern bzw. vergrößern. Je mehr Kohlensäure in den Mieten, um so mehr Zucker ist in den Knollen vorhanden[2]). Die Zellen der Blattstiele und Blattränder der Zuckerrübe absorbieren vorzugsweise die Glucose bei lebhafter Atmungstätigkeit, wenn sie ständig mit Glucose und Fructose zusammengebracht werden. Das gleiche ist der Fall bei Oberhefe, Gerste und Bohnenkeimlingen und aeroben Pilzen[3]). Entstärkte Blätter von Beta vermögen Glucose aus den Lösungen aufzunehmen und daraus Stärke zu bilden[4]). Ist beim Aufbau der Erbsenkeime nahezu so geeignetes Nährmaterial als Rohrzucker[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 317): Über Zusammensetzung von amerikanischen Handelsglucosen und Stärkezuckern hat Hugh Bryan[6]) veröffentlicht. β-Glucose fällt aus Pyridin mit Krystallpyridin aus[7]). Die Glucose ist sowohl eine schwache Säure wie eine äußerst schwache Base. Man hat daher in neutraler oder saurer Lösung nebeneinander anzunehmen: undissoziierten Zucker $C_6H_{12}O_6$, die freie Base $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ und die Ionen $C_6H_{11}O_6^-$ und $C_6H_{13}O_6^+$. Messungen von Bunzel und Matthews[8]) ergaben, daß der Verlauf der Oxydation der Glucose durch Brom quantitativ wiedergegeben werden kann durch die Gleichung:

$$dx : dt = \alpha(A - x)[K^V + K_4 : (B + 2x)^2],$$

in welcher $\alpha(A - x)$ die Konzentration des aktiven Br_2, $(B + 2x)$ die Konzentration der H-Ionen und K_4 und K^V die Konstanten zweier nebeneinander verlaufender Reaktionen bedeuten. Man muß annehmen, daß dabei sowohl das positive wie das negative Ion der Glucose oxydiert wird, und zwar letzteres leichter als das erstere. Zusatz geringer Mengen Säure verzögert die Oxydation durch Brom, wenn dann aber eine gewisse Konzentration der H-Ionen erreicht ist, macht ein weiterer Säurezusatz nichts mehr aus, mit Ausnahme des Falles, daß Chlor- oder Bromwasserstoffsäure verwendet wurde, was sich aus Nebenreaktionen erklären läßt[8]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $6{,}6 \cdot 10^{-13}$[9]). $[\alpha]_D^{15} = +53{,}0°$; $[\alpha]_D^{20} = +53{,}0°$[10]). $[\alpha]_D^{20} = +52{,}50 + 0{,}0227\,c + 0{,}00022\,c^2$, wo c die Konzentration der wässerigen Lösung bedeutet[11]). α-Glucose-Drehungsvermögen berechnet $[\alpha]_D^0 = +110°$[12]).

Der Dispersionskoeffizient der Drehung v/r in Wasser = 2,30[13]). Die Konzentration übt nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Dispersion aus. Die Mutarotation in Pyridin erreicht erst nach 5 Tagen ihr Ende. Dispersionskoeffizient v/r in Pyridin = 2,31. Die in Ameisensäure auftretende Mutarotation zeigt, daß zuerst Wenigerdrehung auftritt. Die Lösung dreht stets nach rechts. Die Mutarotation geht von links nach rechts. Der Dispersionskoeffizient v/r in Ameisensäure (99,8%) ist 2,33. Die Konzentration der Lösung hat nur einen mäßigen Einfluß auf die Dispersion[13]).

Die Geschwindigkeit des Drehungsrückganges wird bei einer Temperaturerhöhung von 15 auf 25° um das 2,7fache gesteigert. Die Mutarotation wird durch Kochsalz in höherer

[1]) E. Pantanelli u. G. Faure, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 389—394 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 74.

[2]) W. Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **1912**, Ergänzungsheft **2**, 15—33; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1924.

[3]) L. Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 775—777 [1911].

[4]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[5]) W. Zaleski u. N. Tutorski, Biochem. Zeitschr. **43**, 7—9 [1912].

[6]) A. Hugh Bryan, Journ. Franklin Institution **172**, 337—343 [1911].

[7]) Robert Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **377**, 220—223 [1910].

[8]) H. H. Bunzel u. A. P. Mathews, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 464—479 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1858.

[9]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

[10]) C. F. Muttelet, Annales des Falsifications **6**, 138 [1913].

[11]) C. A. Browne, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 526—527 [1911].

[12]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 655—664 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.

[13]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.

Konzentration als 1 Mol. NaCl auf 10 l Lösung verzögert, während sie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure (1 Mol. auf 15 l) durch die gleichen Mengen Kochsalz beschleunigt wird. Geringe Mengen schwacher Säuren (Essig- und Bernsteinsäure, 1 Mol. auf 150—600 l) wirken verzögernd auf den Drehungsrückgang, da sie, während die Konzentration der Wasserstoffionen schon zu gering ist, um noch eine Reaktionsbeschleunigung herbeiführen zu können, die Zahl der Hydroxylionen gegenüber reinem Wasser vermindern und so deren katalytische Wirkung herabsetzen[1]).

Für $^1/_{10}$ n-Lösungen bei 20° ergab sich, daß während der ersten 24 Stunden, in denen der Vorgang der Birotation zu Ende läuft, eine Änderung der Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit zu konstatieren ist. Der Zustand einer solchen 24 Stunden alten Traubenzuckerlösung erleidet unter den subtilen Versuchsbedingungen selbst im Verlauf von 5 Monaten keine wesentlichen Veränderungen. Die spezifische Leitfähigkeit k beträgt anfangs $0,032 \cdot 10^{-4}$ und steigt in Gegenwart von Toluol auf $0,095 \cdot 10^{-4}$, bei Abwesenheit von Toluol auf $0,66 \cdot 110^{-4}$; das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ fällt innerhalb der ersten 24 Stunden von + 97,5° auf + 50,0° und während 5 Monaten bei Abwesenheit von Toluol auf + 49,7°. Demnach ist keine irgend erhebliche Menge der Glucose in d-Fructose oder d-Mannose umgelagert und es ist kein experimenteller Anhaltspunkt für das Auftreten der hypothetischen Enolform $C_4H_9O_4$ C(OH) : CH(OH) gewonnen[2]). Den osmotischen Druck von Glucoselösungen unter verschiedenen Bedingungen haben Morse und Holland[3]) gemessen. Aus einer Lösung, die 2% Glucose und 2% Rohrzucker enthält, diffundieren etwa 8—9% Glucose mehr als aus einer Lösung, die 2% Glucose allein gelöst enthält[4]). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3739 Calorien[5]). Die Adsorption von Glucose durch Tierkohle ist nach 30 Minuten beendet. Zwischen der in Wasser gelösten und der von der Kohle adsorbierten Zuckermenge besteht ein reversibles Gleichgewicht[6]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 0,485[7]).

Als 10 g Glucose mit 2 g Ferrisulfat in 200 ccm Wasser gelöst und 48 Stunden einem intensiven Sonnenlicht ausgesetzt wurden, konnte aus 50 ccm der Lösung mit 3 g Phenylhydrazin in 5 ccm 30 proz. Essigsäure nach 15 minutigem Stehen bei Zimmertemperatur und 10 Minuten langem Verweilen in einer Kältemischung 0,166 g Osazon erhalten werden. Aus 50,0 ccm des Gemisches wurden 0,104 g Furfurolphloroglucid erhalten. Bei der Photokatalyse wurde durch Messung der übriggebliebenen Glucose mittels Gärung gefunden daß 39,2% Glucose zerstört worden war. Dabei bildete sich Ozon und, wie es die positive Orcinprobe zeigt, Pentosen bzw. Substanzen vom Typus der Glucuronsäure. Die Naphthoresorcinprobe war vorhanden. Nach genauer Ausfällung der Schwefelsäure und des Eisens mit Barytwasser erhält man beim Erwärmen ein flockiges, orangegelbes, basisches Bariumsalz[8]). In Versuchen mit Traubenzucker ist es Neuberg[9]) nicht gelungen, eine Veränderung desselben durch Sonnenlicht zu erreichen; war jedoch 1% Ferrisulfat zugegen, so war die Drehung in 3 Tagen von 9,9% auf 6,4% zurückgegangen unter Bildung von Ozon und von die Orcinreaktion liefernden Körpern. Die Zersetzung der 10 proz. wässerigen Glucoselösung bei 10stündiger Einwirkung einer 110-Volt-Lampe in 2 cm Entfernung bei 80—90° ergab, bezogen auf 100 Vol. brennbarer Gase, 12 Vol. Kohlenoxyd, 12 Vol. Methan, 76 Vol. Wasserstoff und 22 Vol. Kohlendioxyd[10]).

Bei der elektrolytischen Oxydation der Glucose entstehen Pentose und Formaldehyd. Der Vorgang beruht nicht auf der Wirkung des Sauerstoffs, sondern auf Störung des Gleichgewichtes $C_6H_{12}O_6 \rightleftarrows C_5H_{10}O_5 + CH_2O$ durch Oxydationen. Als Stütze dieser Ansicht kann

[1]) Yukichi Osaka, Mem. College Engin. Kyoto **1**, 304—319 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 347.

[2]) Paul Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2964—2971 [1910].

[3]) H. N. Morse u. W. W. Holland, Amer. Chem. Journ. **40**, 1—18 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 769.

[4]) S. Rywosch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **29**, 204—210 [1911].

[5]) Albert G. Emery u. Francis G. Benedict, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 301—307 [1911].

[6]) R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 79—84 [1909].

[7]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

[8]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283—289 [1910].

[9]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **39**, 158—166 [1912].

[10]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 395—397 [1910].

aufgeführt werden, daß die Zuckerspaltung in Formaldehyd und Pentose in saurer Lösung auch unter dem Einfluß des reduzierenden Wasserstoffs stattfindet[1]). Die nachweisbare Spaltung von Glucose in Formaldehyd und Pentose tritt in wässerigen Lösungen ein, deren Alkalescenz etwa der des Blutes entspricht. Sie tritt auch in sauren Lösungen ein, wenn durch oxydierende oder reduzierende Agenzien der ursprüngliche Gleichgewichtszustand gestört wird[2]).

Erhitzt man 4 Teile Glucose mit 1 Teil Glykokoll und 3—4 Teilen Wasser im Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit nach etwa 10 Minuten gelb, weiterhin dunkelbraun, noch später erfolgt Entwicklung von Kohlensäure. Es tritt anscheinend eine Abspaltung der Kohlensäuregruppe des Glykokolls ein unter Fixierung des Stickstoffs des Glykokolls durch die Aldehydgruppe der Glucose, wobei vielleicht polycyclische Moleküle mit einem Stickstoffatom entstehen. Wie das Glykokoll reagieren auch Alanin, Sarkosin, Valin, Leucin, Tyrosin und die Glutaminsäure; von diesen ist Alanin das reaktionsfähigste. Bei 150° ist die Reaktion eine heftige, bei 100° eine ziemlich rasche, während sie bei 37° und weniger erst im Laufe einiger Tage in Erscheinung tritt[3]).

Bei einer Alkalinität bis zu $[H^{\cdot}] = 10^{-12}$ werden Glucoselösungen innerhalb 24 Stunden nicht zerstört, während gleichzeitig infolge von Umlagerungen eine erhebliche Abnahme der Drehung eintritt. Auch bei Sauerstoffdurchleitung, soweit es sicher zu kontrollieren ist, tritt bis zu einer Alkalinität von $[H^{\cdot}] = 5 \cdot 10^{-9}$ ein Unterschied gegenüber den ohne Sauerstoff durchgeführten Versuchen nicht ein. Die beobachtete Umsatzgeschwindigkeit erweist sich als proportional der Hydroxylionenkonzentration bzw. umgekehrt proportional der Konzentration der Wasserstoffionen. Die Erklärung der katalytischen Wirkungen der Wasserstoff- oder Hydroxylionen wird in der Säurenatur der Glucose gefunden. Diese läßt sich aus der durch Zuckerzusatz herbeigeführten Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration von Natriumhydroxydlösungen erkennen und quantitativ messen. Es ergibt sich die Dissoziationskonstante von etwa $5{,}2 \cdot 10^{-13}$ in guter Übereinstimmung mit dem aus den Versuchen von Cohen berechneten Wert von $5{,}9 \cdot 10^{-13}$. Die Wirkung der Hydroxylionen dürfte demnach darauf beruhen, daß sie die Konzentration der Zuckerionen nach dem Massenwirkungsgesetz erhöhen, und daß nunmehr diese Zuckerionen sich spontan umlagern[4]). Sowohl bei der Einwirkung von Bleihydroxyd auf Glucose unter den gleichen Bedingungen, die zur Synthese von Hexosen aus Formaldehyd führen, als auch bei der Einwirkung von Natronlauge verschiedener Konzentration konnte Löb die Spaltung in Pentose und Formaldehyd nachweisen. Auch in Lösungen von Blutalkalescenz tritt dieselbe ein[5]). Liefert beim Kochen mit 8fach normaler Natronlauge neben d,l-Milchsäure und d,l-1-Oxybutyrolacton hauptsächlich α- und β-d-Glucometasaccharin und verhältnismäßig wenig α- und β-d-Glucoisosaccharin[6]). Wird Glucose bei Zimmertemperatur oder besser bei 37—40° der Einwirkung von $^1/_1$ n-Natronlauge unterworfen, so bilden sich beträchtliche Mengen d, l-Milchsäure[7]). Werden Lösungen, die etwa 2,4% Glucose und außerdem ein Gemisch von Natriumdihydrophosphat und Dinatriumhydrophosphat enthalten, erhitzt, so sinkt das Drehungsvermögen im Laufe von 24 Stunden von 2,5° auf 0°. Das Drehungsvermögen von Glucose-Phosphatlösungen, die längere Zeit hindurch einer Temperatur von 38° ausgesetzt wurden, nimmt ebenfalls beträchtlich ab[8]). Beim Erwärmen von Glucoselösungen unter verschiedenen Bedingungen (verminderter bzw. erhöhter Druck, Gegenwart von Säuren usw.) tritt manchmal eine Vergrößerung des Drehungsvermögens ein. Diese wird wahrscheinlich durch Bildung neuer Produkte infolge der hohen Konzentration der Lösungen und der Gegenwart von Säuren bedingt. Die Milchsäure scheint dabei besonders wirksam zu sein und die Zersetzung der einmal gebildeten Produkte zu verhüten. Die im Anfange des Erwärmens gebildeten Produkte mit höherem Drehungsvermögen sind unbeständig, denn sie erleiden bei weiterem Erwärmen Zersetzung, vielleicht unter Bildung optisch inaktiver Produkte, und das Endergebnis ist eine Verminderung der Polarisation. Diese auch bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Produkte zersetzen sich leicht weiter, und es gelingt selbst nach nur 1stündigem Erhitzen nicht, ihre Gegenwart festzustellen. Alkalien haben

---

1) Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **22**, 103—105 [1909]; **17**, 132 [1909].
2) Walther Löb u. Georg Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **23**, 10—26 [1909].
3) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].
4) L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. **47**, 447—461 [1912].
5) Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **20**, 516—522 [1909].
6) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 89 [1910].
7) Max Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **45**, 134—139 [1912].
8) Lawrence J. Henderson, Journ. of Biol. Chemistry **10**, 3—7 [1911].

eine ähnliche Wirkung; bereits unbedeutende Mengen Alkali führen eine erhebliche Verminderung des Drehungsvermögens herbei. Das Reduktionsvermögen der Glucoselösungen wird beim Erwärmen nur unbedeutend vermindert[1]).

Beim Erhitzen von Lösungen mit 6 g Glucose und 2 g Schwefelsäure in 100 ccm Wasser im siedenden Wasserbad am Rückflußkühler zeigt das Reduktionsvermögen nach 8 Stunden eine Zerstörung von 3,5%, nach 24 Stunden von etwa 8% Glucose an; das Drehungsvermögen sinkt etwas langsamer als das Reduktionsvermögen, wahrscheinlich infolge einer teilweisen Reversion der Glucose zu Isomaltose. Die Zerstörung der Glucose in Gegenwart von Säuren unter Ausscheidung von braunen Huminsubstanzen nimmt mit steigender Temperatur rasch zu; mit 2proz. Säure sind bei 120° nach 3 Stunden noch 91%, nach 8 Stunden 71% Glucose, bei 145° nach 3 Stunden 63%, nach 7 Stunden 25% Glucose vorhanden. Diese Werte erklären warum eine direkte quantitative Verzuckerung der Cellulose durch verdünnte Schwefelsäure nicht möglich ist. Auch neutrale, wässerige Glucoselösungen vertragen längeres Erhitzen auf 120—145° nicht, ohne sich teilweise zu zersetzen, wenn auch in viel geringerem Grad als mit Schwefelsäure. Die Reduktionswerte der mit etwas Blutkohle entfärbten, ohne Säure erhitzten Lösungen sind viel größer als die Polarisationswerte; es entstehen optisch inaktive aber reduzierende Spaltungsprodukte, unter anderen Furfurol, während in den mit Schwefelsäure erhitzten Lösungen kein Furfurol nachzuweisen ist. Rund 56% der Zersetzungsprodukte der Glucose ist Lävulinsäure und Ameisensäure[2]). Bei der Einwirkung konz. Salzsäure auf Glucose bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Zeit tritt die Seliwanowsche Fructosereaktion auf[3]); die Drehung nimmt aber selbst nach 3½ monatiger Einwirkung nicht ab[4]). Glucose liefert bei nacheinander folgender Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure unter Vermeidung der Temperaturerhöhung ein Produkt, daß der α-Nitrocellulose gleicht (siehe dort)[5]). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig nur ganz unbedeutende, minimale Mengen Furfurol, selbst wenn das Erhitzen über 5 Stunden ausgedehnt wird[6]). Wird 10 g d-Glucose in 25 g Wasser und 5 g Alkohol gelöst, mit 1 g Palladium und 84 Atm. Wasserstoff der Hydrierung während 3 Stunden bei 108—109° unterworfen, so entsteht leicht d-Sorbit. Nimmt man reduzierten Nickel, so verläuft die Reaktion bei 130—135° innerhalb 6—7 Stunden[7]). Mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung entstehen Kohlensäure, Glykolsäure, α-Oxymethyl-d-arabonsäure und als Hauptprodukt 48,3—65,3% der theoretisch möglichen Menge Ameisensäure[8]). Bei der Oxydation mit 14 Mol. Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferro oder Ferrisulfat entstehen wechselnde Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure[8]). Bildet beim Erhitzen der 10proz. wässerigen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Alkohol und Aldehyd. Die Menge des Alkohols beträgt 1—9% des zersetzten Zuckers je nach der Schnelligkeit, mit welcher der entstehende Alkohol abdestilliert wird. Wird die Destillation in dem Zeitpunkt unterbrochen, wo sich die Hälfte des Zuckers zersetzt hat, so besteht das Säuregemisch aus 60% flüchtigen Säuren und 29% Oxalsäure, während zu der Zeit, wo 90% der Glucose zersetzt sind, die Oxalsäuremenge auf 7% sinkt. Mit der vollständigen Umwandlung des Zuckers verschwindet die Oxalsäure vollständig. Die Ausbeute an flüchtigen Säuren: 2 Teile Essigsäure und 8 Teile Ameisensäure ist ziemlich konstant und schwankt zwischen 60 und 63% der zersetzten Glucose[9]). Gibt bei energischer Oxydation mittels Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak beträchtliche Mengen Harnstoff[10]). In salzfreien Zuckerlösungen findet durch neutrales Wasserstoffperoxyd nur eine verschwindend geringe oxydative Glykolyse statt. Die Glykolyse erfährt durch Steigerung der Hydroxylionenkonzentration eine ganz erhebliche Beschleunigung. Bei der geringen Hydroxylionenkonzentration in Lösungen von Blutalkalescenz, die nur unwesentlich von der des reinen Wassers abweicht, ist die Glykolyse sehr gering, wenn sie nicht durch Phosphatzusatz beschleunigt wird. Die Phosphationen wirken auf die Glykolyse durch

---

[1]) J. E. Duschsky, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 581—608.

[2]) H. Ost u. Th. Brodtkorb, Chem.-Ztg. **35**, 1125—1126 [1911].

[3]) Königsfeld, Biochem. Zeitschr. **38**, 310 [1912].

[4]) Adolf Jolles, Biochem. Zeitschr. **41**, 331—332 [1912].

[5]) Tassart, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **11**, 1009—1011 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 392.

[6]) Oskar Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 93—130 [1911].

[7]) Wl. Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3225 [1912].

[8]) H. A. Spoehr, Amer. Chem. Journ. **43**, 227—254 [1910].

[9]) Jean Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1296—1298 [1912].

[10]) R. Fosse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1448—1450 [1912].

Hydroxylionen beschleunigend; die günstigste Hydroxylionenkonzentration innerhalb der geprüften Grenzen liegt bei $p_{H'} = 8{,}302$—$7{,}070$. Bei $p_{H'} \lesseqgtr$ ca. 5,600 findet eine nachweisbare Hydroxylionenwirkung, die über die des reinen Wassers hinausgeht, auch in Gegenwart von Phosphationen nicht mehr statt. Die Beschleunigung der Glykolyse steigt bei gleichbleibender OH'-Konzentration mit der absoluten Menge der zugesetzten Phosphate. Bei Ersatz der Phosphate durch Serum, Lecithin, Dinatriumglycerinphosphat, Phenyläthylamin findet keine Glykolyse statt, während Guanidin eine schwache, Piperidin eine etwas stärkere Glykolyse veranlaßt. Die Phosphatglykolyse wird durch Zusatz von Serum, Lecithin, Dinatriumglycerinphosphat, Guanidin, Phloroglucin, Cholin, Blutglobin, Jodkalium, Wittepepton, Gelatine stark gehemmt bzw. ganz aufgehoben, obgleich bis zum Schlusse der Versuche die OH'-Konzentration (alkalische Reaktion gegen Lackmus) erhalten und Wasserstoffperoxyd im Überschuß bleibt. Bei Anwendung von Wittepepton in Phosphatzuckerlösung ist der H_2O_2-Verbrauch nicht größer, als in rein wässeriger Zuckerlösung. Ölsaures Natrium hemmt die Phosphatglykolyse stark; weniger hemmend wirken bernsteinsaures und milchsaures Natrium. Die durch Wittepepton oder Gelatine in Phosphatlösung verursachte Hemmung wird durch Zusatz von Lecithin nicht aufgehoben. Ebensowenig gelingt es, durch Zusatz von ölsaurem, milchsaurem und bernsteinsaurem Natrium und von Jodkalium eine Beseitigung herbeizuführen[1]). d-Glucose reagiert kaum mit Diphenylmethandimethyldihydrazin[2]). Reagiert mit Diphenylamin, Acetanilid, Methylanilin und Trimethylamin nicht[3]).

Gärung des Traubenzuckers[4]) (Bd. II, S. 324): Eine Übersicht über die Erforschung der bei der alkoholischen Gärung wirksamen Enzyme und der dabei verlaufenden chemischen Vorgänge hat Buchner[5]) veröffentlicht.. Eine Übersicht über die Arbeiten und Theorien, die sich auf den Mechanismus der alkoholischen Gärung beziehen, hat Fernbach[6]) gegeben. Durch den Extrakt getrockneter Hefe wird die durch lebende Hefe hervorgerufene Gärung um etwa 100% beschleunigt. Die bei der alkoholischen Gärung durch lebende Hefe auftretende Differenz $\Delta - C$ zwischen dem Rückgang der optischen Drehung einer gärenden Zuckerlösung und der entwickelten Kohlensäure wird durch Zusatz von Hefenextrakt um etwa 20% vergrößert. Durch Arsenate wird die Differenz $\Delta - C$ nicht geändert. Die Gärung durch lebende Hefe wird durch nucleinsaures Natrium stark beschleunigt[7]). Während reines Hefewasser die Tätigkeit der Hefe nicht beeinflußt, üben durch Kochen abgetötete und vollständig ausgewaschene Hefezellen einen beträchtlichen Einfluß auf die Tätigkeit der Hefe aus, und zwar erweisen sich bei höherer Temperatur vorbehandelte Hefezellen als aktiver. Auch bei Wiederverwendung derselben toten Hefezellen macht sich der Einfluß geltend, indem die Gärgeschwindigkeit sich schon durch relativ geringe Zusätze an toten Hefezellen bis 50% und mehr steigern läßt[8]). Nach den Untersuchungen von Johannessohn[9]) scheint die Wirkung der organischen Säuren auf die Hefegärung nicht von ihrem Dissoziationsgrade, sondern von den nicht dissoziierten Molekülen abzuhängen. Wird Glucose in Gegenwart von überschüssigem Dikaliumhydrophosphat der Einwirkung vom Hefepreßsaft unterworfen, so setzt eine außerordentlich lebhafte Gärung ein, und zwar verläuft dieselbe nach der Gleichung[10]):

$$2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,K_2HPO_4 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5(OH) + 2\,H_2O + C_6H_{10}O_4(PO_4K_2)_2 .$$

Bei Zusatz von Phosphat zu einem Gemisch, bestehend aus Hefemercerationssaft und Zucker, geht mit der schnell sich entwickelnden, dem zugefügten Phosphat entsprechenden Kohlen-

[1]) Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **32**, 43—58 [1911].

[2]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1501 [1910].

[3]) James Colquhoun Irvine, Robert Fraser Thomson u. Charles Scott Garrett, Journ. Chem. Soc. **103**, 238—249 [1913] Chem. Centralbl. **1913**, I, 1869.

[4]) A. Harden, Alcoholic Fermentation. New York 1911.

[5]) E. Buchner, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **7**, I—XXII [1910].

[6]) A. Fernbach, Wochenschr. f. Brauerei **28**, 573—577 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 510.

[7]) H. Euler u. Th. Berggren, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 203—218 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1383.

[8]) Ed. Moufang, Wochenschr. f. Brauerei **30**, 113—116 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1446.

[9]) Fritz Johannessohn, Biochem. Zeitschr. **47**, 97—117 [1912].

[10]) Arthur Harden u. William John Young, Proc. Royal Soc., Serie B, **82**, 321—330 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1074.

säuremenge eine äquivalente Hexosephosphatbildung einher. Die Kohlensäure stammt nach Harden und Young[1]) nicht aus der Vergärung von vorher gebildetem Hexosephosphat.

Die Gärung der Glucose wird sowohl durch neutralisiertes als durch reines Mononatriumphosphat beschleunigt. (2proz. NaH_2PO_4 beschleunigt die Gärung einer 8proz. Zuckerlösung durch eine sehr maltasearme Hefe mit hohem Phosphorsäuregehalt um etwa 25%[2]). Euler und Johannson[3]) fanden die Gärungsgleichung von Harden und Young, d. h. daß die Mengen Äquivalente Kohlensäure und des gebundenen Phosphats unter Einhaltung gewisser Vorbedingungen im konstanten Verhältnis 1 stehen, ebenfalls bestätigt. Wird zu einem gärenden Gemisch von Hefepreßsaft und Glucose Arseniat in gemessener Menge zugesetzt, so wird die Bildung von Kohlensäure und Äthylalkohol wesentlich beschleunigt. Die Beschleunigung hält noch lange vor, nachdem 1 Äquivalent Kohlensäure entwickelt worden ist. Das Arseniat läßt sich während der Gärung stets in freiem Zustand nachweisen[4]). Über die Beeinflussung der Gärung in der Zelle und im Zellpreßsaft hat Dorner[5]) Versuche angestellt. Versuche über die Bildung des Acetaldehyds bei der Gärung ergaben, daß dieser ein Produkt der Einwirkung der Hefe auf Zucker ist. Die absolut größte Menge Aldehyd wurde bei den Versuchen erhalten, bei denen der Hefe Alanin geboten wurde[6]). Über die Bedingungen der Bildung von Acetaldehyd bei der Gärung von Dauerhefen hat Kostytschew[7]) Versuche angestellt. Über die Rolle der Diffusion bei der Gärung durch Hefezellen haben Slator und Julius Salomon Sand[8]) Untersuchungen angestellt. Nach Rubner[9]) ist entgegen einer weit verbreiteten Anschauung, die durch die Intensität der Gärung gemessene Resorption des Zuckers durch die Hefezelle in weitem Maße von der Konzentration der gebotenen Zuckerlösungen unabhängig. Sowohl lebende als durch Toluol abgetötete Hefezellen binden sehr schnell Zucker, auch ohne Gärung, was durch die Abnahme der Zuckermenge in der Nährlösung leicht erkannt wird. Die adsorbierte Zuckermenge ist zwar nicht groß, würde aber immerhin ausreichen, um für etwa $^1/_2$ Stunde die Gärung zu unterhalten. Bei dieser Adsorption wird Wärme gebunden. Diese Erscheinung beruht auf einer fermentativen Glykogenbildung, und in der Tat ist die bei der Glykogensynthese erfolgende Wärmebindung von der gleichen Größenordnung wie die beim Mischen von Hefe und Glucose auftretende thermische Veränderung[9]). Bei der Einwirkung von Hefezymin oder eines Zymins aus einem der Hefe verwandten Organismus auf Zucker werden Körper erhalten, die Fehlingsche Lösung in der Kälte reduzieren[10]). Über die Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Gärkraft hat Bokorny[11]) Versuche angestellt. α-Glucose wird von Hefe etwas rascher vergoren als die β-Form[12]). Glucose wird bei 20° 3,6mal schneller als bei 10°, bei 40° 1,6mal schneller als bei 30° vergoren[13]).

Von lebender Hefe entfaltet 0,52 g dieselbe Gärungsgeschwindigkeit, wie von mit Aceton getöteter Hefe 4,8 g. Lebende Hefe vergärt Glucose schneller, getötete langsamer als Fructose[14]). Die Gärung mit lebender Hefe wird durch Zusatz von Toluol, Thymol und Chloroform schnell und fast vollständig aufgehoben. Toluol übt auf die Gärung mit vollkommener steriler Trockenhefe ebenfalls eine stark hemmende Wirkung aus[15]). Durch 2proz. Natriumdihydrophosphat wird die Gärung mit Hefe H und mit Saccharomyces thermantitonum um etwa 25% beschleunigt. Bei Benutzung von Saccharomyces ellipsoideus II war die Beschleunigung etwas geringer als bei Hefe H[15]).

---

[1]) Arthur Harden u. William John Young, Biochem. Zeitschr. **40**, 458—478 [1912].

[2]) Hans Euler u. Gunnar Lundequist, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 97—112 [1911].

[3]) Hans Euler u. David Johannson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 192—208 [1913].

[4]) Arthur Harden u. William John Young, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **83**, 451 [1911].

[5]) Alfred Dorner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **81**, 99—108 [1912].

[6]) Olive Evelin Ashdown u. John Theodor Hewitt, Journ. Chem. Soc. **97**, 1636—1648 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1076.

[7]) S. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 93—104 [1913].

[8]) Arthur Slator u. Henry Julius Salomon Sand, Journ. Chem. Soc. London **97**, 922 bis 927 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 330.

[9]) Max Rubner, Sitzungsberichte d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. Berlin **1913**, 232—241.

[10]) A. Fernbach, Wochenschr. f. Brauerei **28**, 573—577 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 510.

[11]) Th. Bokorny, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **53**, 941—943, 957—958, 973—975 [1913].

[12]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 655—664 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.

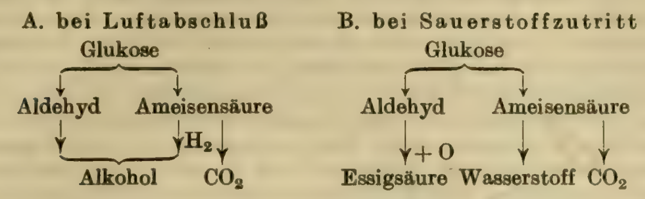
[13]) A. Slator, Journ. of the Inst. of Brewing **17**, 147 [1911]; Wochenschr. f. Brauerei **28**, 141 bis 143 [1911].

[14]) R. O. Herzog u. O. Saladin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 263—283 [1911].

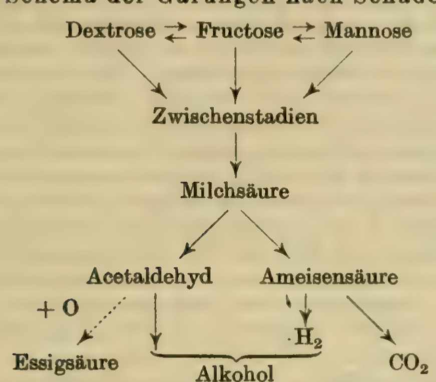
[15]) Hans Euler u. Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 85 [1911].

Über die Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung gehen die Meinungen auseinander.

Schema der Gärungen nach Stocklasa[1]):



Schema der Gärungen nach Schade[2]):



Nach Lebedew[3]) bildet sich bei der Gärung unabhängig von der Art des zu vergärenden Zuckers immer derselbe Äther. Nach ihm läßt sich diese Tatsache nur mit der Annahme erklären, daß die Hexosen zunächst in Triosen gespalten werden, die sich dann mit Phosphorsäure den Äther $C_3H_5O_2RPO_4$ bilden. Der Äther kondensiert sich sofort zu $C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2$ und gibt bei der Hydrolyse Alkohol und Kohlensäure. Die Hydrolyse des Äthers vollzieht sich mit einer meßbaren Geschwindigkeit, dagegen geschieht die Spaltung der Hexose so rasch, daß man Zwischenprodukte nicht fassen kann, bis man nicht einen negativen Katalysator findet, der die Reaktionsgeschwindigkeit dämpft. Nach Lebedew[3]) vollzieht sich demnach die alkoholische Gärung nach folgendem Schema:

1. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_3H_6O_3$,
2. $2\,C_3H_6O_3 + 2\,RHPO_4 \rightarrow 2\,C_3H_5O_2RHPO_4 + 2\,H_2O$,
3. $2\,C_3H_5O_2RPO_4 \rightarrow C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2$,
4. $C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5(OH) + CO_2 + C_3H_5O_2RHPO_4 + RHPO_4$ oder
5. $C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,C_2H_5(OH) + 2\,CO_2 + 2\,RHPO_4$.

Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe vergoren[4]). Die Symbiose von Heferassen liefert im allgemeinen gute Gärresultate[5]). Wird durch Rhyzopus Delemar und Rhyzopus nigricans vergoren[6]). Rhizopus Balatas vergärt d-Glucose unter Alkoholbildung[7]). Wird durch Endomyces javanicus nicht vergoren[8]). Wird von Bacterium vulgare (Proteus vulgaris), Bacterium cloacae

[1]) Stoklasa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4058 [1903]; Archiv f. d. ges. Physiol. **101**, 311 [1904].

[2]) Schade, Bedeutung der Katalyse für die Medizin. Leipzig 1908.

[3]) Alexander Lebedew, Annales de l'Inst. Pasteur **25**, 807—851 [1911]; Bull. de la Soc. chim. de France [4] **11**, 1039—1041 [1912].

[4]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1483.

[5]) A. J. J. Vandevelde u. L. Rosmans, Verslag en Mededeel. d. Kon. Vlaamsche Acad. **1912**, 163—189 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, 1386.

[6]) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[7]) R. Nakazawa, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **24**, 482—487 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1681.

[8]) Alb. Klöcker, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **32**, 400—402 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1068.

Jordan, Bacterium lactis aerogenes Escherich, Bacterium Fitzianus und Bacterium coli commune bis zu Gehalten von 25—30% vergoren. Der meiste Zucker wird in 5 proz. Lösung umgewandelt. Die Gärungsdauer wird bei jedem Bacterium durch die Konzentration der Zuckerlösung bedingt, sie beträgt bei geringem Zuckergehalt oft 5 Tage, bei hohem bis zu 16 Tagen. Als Spaltungsprodukte entstehen Alkohol, Aceton, Milchsäure, Essigsäure. Die Menge der gebildeten Säure und ihre Zusammensetzung ist nicht beständig, sondern abhängig von dem Umsetzungsvermögen der Bakterien, und der Konzentration der Lösung. Bacterium coli Fitzianus, lactis aerogenes erzeugen verhältnismäßig viel Gesamtsäure; Bacterium vulgare und zum Teil auch Bacterium cloacae wenig. Für die Gasmenge und die Zusammensetzung des Gases sind dieselben Bedingungen maßgebend, wie für die Bildung und Zusammensetzung der Säure. Bacterium cloacae und lactis aerogenes oxydieren die Spaltprodukte in höherem Maße bis zur Bildung von Gasen als andere Mikroben unter sonst gleichen Bedingungen. In Zusammenhang damit steht die wechselnde Menge an Kohlensäure und Wasserstoff; besonders auffällig wechselt bei Bacterium lactis aerogenes das Verhältnis von Kohlensäure und Wasserstoff. Methanbildung ist niemals beobachtet worden[1]). Die Stundengärleistung der Einzelzelle von Bacterium lactis acidi hat Rahn[2]) bestimmt. Bacillus Delbrücki wird zunächst in einer Maltoselösung zur kräftigen Entwicklung gebracht und dann durch allmählichen Zusatz von Glucoselösung an letztere gewöhnt. Zwecks vollkommener Überführung der Glucose in Milchsäure werden noch Kulturen des Bacillus acidi lactici und des Bacillus bulgaricus hinzugefügt[3]). Wird durch Rhizopus chinensis in Milchsäure überführt[4]).

Pneumoniekokken bilden in Traubenzuckerlösungen Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Alkohol, Bernsteinsäure und Milchsäure[5]). Diphtheriebacillen erzeugen aus Glucose Milchsäure, Ameisensäure und Bernsteinsäure[6]). Bei der Spaltung der Glucose durch Typhusbacillen entstehen Essig-, Ameisensäure und eine Spur Alkohol[7]); nach Harden[8]) entsteht Milchsäure und viel Alkohol. Dysenterie und Pseudodysenteriebacillen erzeugen aus Glucose Essigsäure und Ameisensäure[9]). Bacillus amylobakter A. M. et Bredemann bildet in Gegenwart von Glucose Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, und Äthyl, Propyl, Isopropyl bzw. Amylalkohol[10]). Als Produkte der Vergärung von Glucose unter der Einwirkung von Bacillus cloacae Jordan wurden Äthylalkohol, Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Wasserstoff, Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol erhalten[11]). Bacillus butyricus aromafaciens muromi I und II, und Bacillus butyricus roseus muromi bilden aus Stärke reichlich Buttersäure; bei Anwesenheit von Alkohol oder in symbiotischer Kultur mit Sakéhefe liefern I und II Buttersäureester, außerdem bis zu 6% Alkohol[12]). Gewisse schleierbildende Hefen, welche sich an Früchten vorfinden, vermögen in Zuckerlösungen beträchtliche Mengen von Äthylacetat zu bilden. Das meiste Äthylacetat wird in Gegenwart von Eiweißstickstoff gebildet[13]). Untersuchungen über die gasförmigen Produkte der Vergärung von Glucose durch Bacterium coli, Bacillus typhosus und Bacterium Welchii haben Keyes und Gillespie[14]) angestellt. Das Verhalten

---

[1]) Joh. Mendel, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 290—330 [1911].

[2]) Otto Rahn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **32**, 411—421 (1912); Chem. Centralbl. **1912**, I, 933.

[3]) Otto Friedberger, Hampstead London, D. R. P. Kl. 6a, Nr. 256 561 vom 2. Febr. 1911 (13. Febr. 1913).

[4]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[5]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie 8, 310 [1884]. — Frankland, Stanley u. Frew, Journ. Chem. Soc. **59**, 253 [1891]. — Grimert, Annales de l'Inst. Pasteur **9**, 840 [1895].

[6]) Dzierzgowski, Chem. Centralbl. **1892**, II, 928.

[7]) Yoshita Sera, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **66**, 162—165 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1150.

[8]) Harden, Proc. of the Chem. Soc. **17**, 57 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1061.

[9]) Yoshita Sera, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **66**, 141—161 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1150.

[10]) G. Bredemann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **23**, 385—368 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1147.

[11]) James Thompson, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 500—504 [1912].

[12]) K. Kurono, Journ. Agric. Tokyo **1**, 301—313 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 742.

[13]) E. Kayser, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 185—187 [1912].

[14]) Frederick G. Keyes u. Louis J. Gillespie, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 291—303 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 829.

des Typhusbacillus in der Barsiekowschen Traubenzuckerlösung [1]) ist ein ganz unregelmäßiges und wenig konstantes. Die Reinheit des Traubenzuckers sowie das Alter der Kultur haben keinen Einfluß auf die Vergärung des Zuckers. Im allgemeinen waren es stets die gleichen Kulturen, welche mit einem bestimmten Traubenzuckerpräparat langsame Bildung von Säure und Koagulation hervorriefen; es koagulierten jedoch auch vielfach diese Stämme mit anderem Traubenzucker wiederum sehr stark. Das Ausbleiben der Fällung oder Koagulation im Traubenzucker-Barsiekow-Nährboden durch einen typhusverdächtigen Stamm, bei einer 3tägigen Beobachtungszeit und noch länger, schließt die Diagnose für Typhus keineswegs aus [1]). In wässeriger Lösung oder physiologischer Kochsalzlösung findet keine Einwirkung von Bacterium coli auf Glucose statt. In Uschinskyscher Lösung wurde während 24 Stunden geringe Gasentwicklung beobachtet, welche nach 48 Stunden zum Stillstand kam. Wurde die sich bildende Säure durch Zusatz von Calciumcarbonat abgesättigt, so wurden nie größere Mengen Zucker vergoren. Nach 4 Tagen war die Vergärung quantitativ. Vier verschiedene Stämme von Darmbakterien hatten auf Glucose in Bouillonlösung große Wirksamkeit [2]). In Gegenwart von chloressigsaurem Natrium lassen sich Varietäten von Bacillus coli communis züchten, die viel weniger Wasserstoff, aber mehr Milchsäure bilden. Die ausgesonderten Stämme erzeugen weniger Alkohol, Essigsäure und Kohlensäure und keine Bernsteinsäure den ursprünglichen Stämmen gegenüber [3]). Bacillus aminophilus intestinalis bildet in Gegenwart von Glucose: Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, wenig Äthylalkohol, Spuren von Ameisensäure und Acetylmethylcarbinol [4]). Unter der Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und von Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol [5]). Bacillus lactis aerogenes bildet aus Glucose ein rohes Glykol, das zu 90% aus d, l-2, 3-Butandiol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ besteht. In den restierenden 10% läßt sich noch ein zweites, gleichfalls inaktives 2, 3-Butandiol nachweisen, welches sich von dem ersten dadurch unterscheidet, daß sein Diphenylurethan $C_4H_{10}O_2(C_6H_5CNO)_2$ bei 157° statt bei 199,5° schmilzt. Läßt man den Bacillus in Gegenwart von Sauerstoff auf Glucose einwirken, so entstehen etwa 6 mal soviel Acetylmethylcarbinol wie bei anaerober Einwirkung [6]). Tyrothrix tenuis verwandelt Glucose in Dioxyaceton [7]). Bei der Einwirkung von Tyrothrix tenuis entsteht Acetymethylcarbinol [8]). Bacillus viscosus Bruxellensis verursacht schleimige Gärung [9]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen stark vergoren [10]).

Derivate: Glucosedinitrat (Bd. II, S. 326). Bei der Spaltung von Glucosenitrat in alkalischer Lösung entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure als Hauptprodukte [11]).

Glykosephosphorsäureester (Bd. II, S. 326). Zur Darstellung nimmt man 150 g lufttrockene Hefe auf 1 l Wasser, fügt 210 g Rohrzucker und 150 g Natriumphosphat (2 Teile einbasisches und 1 Teil zweibasisches) hinzu und läßt im Thermostaten bei 25° stehen. Nach 3—4 Stunden nimmt man eine Probe, filtriert durch ein Faltenfilter und fügt etwas Magnesiamischung hinzu. Wenn kein merklicher Niederschlag entsteht, kocht man die Flüssigkeit etwa $^1/_4$ Stunde, filtriert durch ein Faltenfilter und preßt den Rückstand aus. Man setzt zu dem etwa 700 ccm Filtrat das gleiche Volumen Aceton, schüttelt durch und läßt stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich etwa 300 ccm dicker brauner Flüssigkeit ab; die überstehende Schicht wird abgegossen, setzt zur braunen Flüssigkeit wieder Wasser zu und fällt mit Aceton noch

[1]) Fritz Ditthorn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **67**, 497—509 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1125.

[2]) Ch. Ed. Schmidt, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 577—582, 596—603, 609—615, 626—631 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 43.

[3]) A. Harden u. W. J. Penfold, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 415—417 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1302.

[4]) Albert Berthelot u. D. M. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1826—1829 [1912].

[5]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

[6]) G. S. Walpole, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **83**, 272—286 [1911].

[7]) A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1004—1006 [1910].

[8]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 73—78 [1912].

[9]) H. van Laer, Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des science **1908**, 902—921; Chem. Centralbl. **1909**, I, 671.

[10]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

[11]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 296—297, 313—315 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1039.

2—3 mal. Dabei wird die untere Flüssigkeitsschicht heller, und die übriggebliebenen Phosphate werden zum größten Teil entfernt. Zu der gereinigten Flüssigkeit setzt man eine sehr konzentrierte warme Lösung von Bleiacetat unter Umrühren zu. Es bildet sich eine gelbliche, dicke Masse. Sie wird abgesaugt, durch verdünnte Bleiacetatlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit Wasser zerrieben, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat, welches den Zuckerester enthält, mit Tierkohle geklärt und mit 90 g Phenylhydrazin und 20 g 50 proz. Essigsäure bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fällt das **Osazon des Phosphorsäureesterhydrazids** aus[1]). Ausbeute 30 g.

$$C_6H_8N_2H_2PO_4C_4H_5(OH)_3 \cdot \underbrace{C(N \cdot NH \cdot C_6H_5)CNH \cdot NH} \cdot C_6H_5 .$$

Kanariengelbe, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Alkohol durch Fällung mit Äther. Aus 96 proz. Alkohol fällt oft in orangeroten kugeligen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Aggregaten. Wird in Berührung mit Aceton momentan tiefrot. Bei der Einwirkung von Salzsäure entsteht ein phosphorhaltiges Ozon; die esterartige Verbindung bleibt intakt. Bei der Hydrolyse mit Alkali entsteht ein Hexosazon von der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$ (Schmelzp. 215° unter Zersetzung) und Glyoxalosazon. Der **freie Zuckerester** gibt mit Phenylhydrazin in der Kälte momentan ein krystallisiertes **Hydrazon.** Mit p-Bromphenylhydrazin gibt es ein **p-Bromphenylhydrazon.** Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser und Methylalkohol. Schmelzp. 182° unter Zersetzung. In methylalkoholische Lösung setzt sich in **Bromphenylosazon** (Schmelzp. 165°) um[1]).

Im Gegensatz zu Lebedew halten Harden und Young[2]) die fragliche Verbindung für eine Hexosediphosphorsäure der Formel $C_6H_{10}O_4(PO_4H_2)_2$. Nach den genannten Forschern liefert die Säure ein in heißem Wasser wenig lösliches, in kaltem Wasser leichter lösliches Bariumsalz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4(PO_4Ba)_2$. Erhitzt man die Säure in Gegenwart von Essigsäure mit 4 Mol. Phenylhydrazin, so wird 1 Mol. Phosphorsäure abgespalten, und es bildet sich das von Lebedew dargestellte **Phenylhydrazinsalz des Hexophosphorsäureosazons** $C_{24}H_{31}O_7N_6P$. Gelbe Nadeln aus siedendem Alkohol + wässerigem Chloroform. Schmelzp. 151—152°. Es ist leicht löslich in Kalilauge und Natronlauge unter Abspaltung von 1 Mol. Phenylhydrazin. **Das Natriumsalz des Hexosephosphorsäureosazons** $Na_2C_{18}H_{21}O_7N_4P$ krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Das **Anilinsalz** $C_{18}H_{21}O_7N_4P$ ist eine gelbe krystallinische Masse. Schmelzp. 133 bis 135°.

In der Kälte reagiert die Hexosediphosphorsäure mit 3 Mol. Phenylhydrazin unter Bildung einer Verbindung $C_{24}H_{36}O_{11}N_6P_2$, die das **Bisphenylhydrazinsalz des Hexosediphenylhydrazons** $2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + (H_2PO_4)_2 = C_6H_{10}O_3 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ darstellt. Nadelbüschel, die sich an der Luft rasch gelb färben. Schmelzp. 115—117°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Läßt man die Hexosediphosphorsäure in der Kälte auf 3 Mol. p-Bromphenylhydrazin in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht analog das **Bis-p-bromphenylhydrazinsalz des Hexosediphosphorsäure-p-bromphenylhydrazons** $C_{24}H_{33}O_{11}N_6P_2Br_3 = 2\,C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2 + (H_2PO_4)_2 = C_6H_{10}O_3 : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 127—128°. Ist identisch mit der von Lebedew als Hexosephosphorsäure-p-bromphenylhydrazon angesprochenen Verbindung. Beim Erhitzen der beiden letzteren Hydrazonsalze mit Wasser wird 1 Mol. Phosphorsäure abgespalten und das entsprechende Osazon Schmelzp. 151—152° bzw. 162—163° erhalten. Die Hexosediphosphorsäure hat entweder die Formel[2]):

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot PO_4H_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_4H_8O_3(PO_4H_2) \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH \cdot PO_4H_2 \\ | \\ C_4H_8O_3(PO_4H_2) \end{array}$$

In einer gegen Lackmus neutralen Lösung ist autolysiertes Ochsenpankreas ohne Einwirkung; dagegen erfolgt langsame Hydrolyse unter der Einwirkung von Lipase aus Ricinussamen, Emulsin, Zyminextrakt und autolysiertem Hefepreßsaft. Aus autolysiertem Hefepreßsaft läßt sich durch Alkohol + Äther ein Niederschlag ausfällen, der hydrolytisch auf Hexosephosphat wirkt[3]).

---

[1]) A. v. Lebedew. Biochem. Zeitschr. 28, 213—229 [1910].

[2]) Arthur Harden u. William John Young, Biochem. Zeitschr. 32, 173—176 [1911]. — William John Young, Biochem. Zeitschr. 32, 177—188 [1911].

[3]) Viktor J. Harding, Proc. Royal Soc. London, Serie B, 85, 418—422 [1912].

Glucoseheptaphosphorsäureester[1]) $C_6H_{20}O_{28}P_7$. Aus 25 g Glucose und 120 g Phosphorsäure (spez. Gewicht 1,7) nach 10stündigem Erhitzen auf 120°. Das Bariumsalz bildet ein gelbliches Pulver, sehr leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, schwer löslich in Essigsäure, unlöslich in Wasser. Aus dem Bariumsalz kann die Säure selbst abgeschieden werden. **Glucosephosphorsäureester** von Contardi[2]) erwies sich bei der Nachprüfung als Gemisch aus freier Phosphorsäure und Glucose[3]). **Glucosemetaphosphorsäureester**[4]) entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von Metaphosphorsäureäthylester in Chloroform gelöst auf Glucose.

Tetraacetyl-Glucose[5]) (Bd. II, S. 327) $C_6H_8O_6$

$$
\begin{array}{rcll}
 & | & & \\
H- & C & -OH & \\
 & | & & \\
H- & C & -O\cdot OC\cdot CH_3 & \\
 & | & & O \\
CH_3\cdot CO\cdot O- & C & -H & \\
 & | & & \\
H- & C & \text{———————} & \\
 & | & & \\
H- & C & -O\cdot OC\cdot CH_3 & \\
 & | & & \\
 & CH_2\cdot O\cdot OC\cdot CH_3 & &
\end{array}
$$

20 g Acetobromglucose werden in 100 ccm abs. Äther gelöst, Silbercarbonat zugefügt und nach Zugabe von 0,30 ccm Wasser geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken beginnt eine lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd unter Erwärmung. Nach etwa einer halben Stunde beginnt die Ausscheidung von krystallinischer Tetraacetylglucose. Man schüttelt noch einige Zeit weiter, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt, saugt dann das Ganze von Krystallen und Silbersalzen scharf ab. Die Mutterlauge hinterläßt beim Verdampfen einen dicken, farblosen Sirup, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, Fehlingsche Lösung stark reduziert und vermutlich die stereoisomere Tetraacetylglucose in großer Menge enthält. Außerdem findet sich in der Mutterlauge etwas Oktacetylisotrehalose. Man digeriert das Gemisch von Tetraacetylglucose und Silbersalzen mit 500 ccm warmem abs. Äther, filtriert und dampft auf $^1/_{10}$ des Volumens ein. Ausbeute 4 g. Durch Schütteln der Acetobromglucose mit Silbercarbonat in Aceton[6]) läßt sich glatter und in besserer Ausbeute Tetraacetylglucose darstellen. Meist lange, rechteckige Prismen. 0,2521 g in 4,448 g Alkohol gelöst; $[\alpha]_D^{22^\circ} = +2,19^\circ$ 10 Minuten nach dem Auflösen, und $[\alpha]_D^{22} = +82,7^\circ$ nach 44 Stunden. Schmilzt im Capillarrohr bei 117° (korr. 118°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich unter Abspaltung von Essigsäure und Braunfärbung. Recht schwer löslich in kaltem Wasser, schmilzt in kochendem Wasser und löst sich in großer Menge, krystallisiert aber beim Erkalten nicht wieder aus, da die Umwandlung in die isomere Form rasch erfolgt. Leicht löslich in warmem Alkohol und krystallisiert aus konzentrierten Lösungen, die frisch hergestellt sind, bei rascher Abkühlung in reichlicher Menge wieder aus. Löslich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 90 Teilen Äther. Mit Benzol kann man bei gewöhnlicher Temperatur $1^1/_2$—2 proz. Lösungen herstellen. In verdünnter Natronlauge löst sich spielend, anscheinend unter Bildung von Salzen auf. Es tritt jedoch Gelbfärbung ein, und beim Ansäuern scheidet sich keine Tetraacetylglucose mehr aus. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme stark reduziert und das molekulare Reduktionsvermögen ist ebenso groß, wie das der Glucose. Ist nicht identisch mit dem schlecht charakterisierten Glucosetetraacetat der früheren Autoren. Zeigt mit einer 0,5 proz. Fuchsinschwefligersäurelösung nach einigen Stunden eine Färbung, die nach 16 Stunden ziemlich stark wird. Mit der zehnfach verdünnten Lösung gibt sie auch nach 20 Stunden noch keine Färbung[7]).

γ-Glucosepentacetat (Bd. II, S. 328). Ist ein Gemisch aus α- und β-Glucosepentacetat.

β-Acetobromglucose[8]) (Bd. II, S. 328). 100 g gepulverte β-Pentaacetylglucose werden mit 130 ccm Eisessig übergossen, dann mit 200 g (130 ccm) gesättigtem Eisessig-Bromwasser-

---

1) Angelo Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 823—827 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 725.

2) Angelo Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 23, 823 [1910].

3) P. Carré, Bull. de la Soc. chim. de Paris [4] **9**, 195—199 [1911].

4) K. Langheld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1857 [1910].

5) E. Fischer u. Konrad Delbrück, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2776 [1909].

6) E. Fischer u. Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2536 [1910].

7) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 460 [1912].

8) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 1903 [1911].

stoff durch Schütteln gelöst und vom Moment der Lösung ab 2 Stunden bei Zimmertemperatur (16—20°) aufbewahrt. Die klare Lösung wird nun mit 400 ccm gekühltem Chloroform vermischt und diese Flüssigkeit sofort unter Umrühren in $1^1/_2$ l Wasser und Eis eingegossen. Nach tüchtigem Durchschütteln wird die Chloroformschicht abgehoben und die wässerige Lösung nochmals mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Man wäscht die vereinigten Chloroformauszüge mit 750 ccm Wasser und extrahiert, um Verluste zu vermeiden, die Waschwässer nochmals mit 50 ccm Chloroform. Schließlich wird die gesamte Chloroformlösung 5—10 Minuten mit Chlorcalcium geschüttelt, filtriert, unter vermindertem Druck stark konzentriert und durch allmählichen Zusatz von Petroläther die Acetobromglucose krystallisiert abgeschieden. Ausbeute an exsiccatortrockner und schon recht reiner Substanz etwa 88 g. Das Präparat ist für die allermeisten Verwendungen rein genug. Zur völligen Reinigung kann man es auch ohne große Verluste in Amylalkohol von 60—70° lösen und durch starke Abkühlung wieder ausscheiden. Es ist nicht nötig, für den Versuch ganz reine β-Pentaacetylglucose zu verwenden; eine Beimengung der isomeren α-Verbindung schadet nichts, da sie ja dasselbe Endprodukt liefert.

β-Acetojodglucose[1]) $C_{14}H_{19}O_9J$ (458,07). Enthält 27,71% Jod. 4 g β-Pentaacetylglucose werden in 5 ccm warmem Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen mit 20 ccm Eisessig-Jodwasserstofflösung vermischt. Die verwendete Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig wird folgendermaßen dargestellt: Aus 370 g Jod und 27 g rotem Phosphor wird durch Zutropfen von möglichst wenig Wasser Jodwasserstoff entwickelt, das Gas erst durch ein Rohr mit rotem Phosphor geführt und durch etwa 50 ccm Eisessig gewaschen, dann in 700 ccm gekühlten Eisessig geleitet, dessen Gewicht dabei um 250 g zunimmt. Nachdem die Mischung eine Stunde bei Zimmertemperatur leicht verschlossen gestanden hat, gießt man in 160 ccm Eiswasser, wobei ein Niederschlag entsteht. Dieser wird zuerst mit 75 ccm und dann nochmals mit 45 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet und mit 150 ccm Petroläther versetzt. Ausbeute 2,6 g. Schöne, lange, meist zu dichten Aggregaten vereinigte, farblose Nadeln. Schmelzp. 109—110° (korr. 110—111°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Das reine Präparat hält sich im Exsiccator über Phosphorpentoxyd wochenlang. $[\alpha]_D^{20}$ in Acetylentetrachlorid = +231—239° (0,2930 g. Gesamtgewicht 3,1852 g, spez. Gewicht 1,578).

β-Acetodibromglucose (Bd. II, S. 329)

```
              H   H   OAc H
              ·   ·   ·   ·
Br · CH2 · C — C — C — C — CH · Br 2)
              ·   |       |
             OAc  |  H  OAc|
                  |___O____|
```

Triacetyl-glucose-bromhydrin[3]) $C_6H_8O_5Br(C_2H_3O)_3$. Mol.-Gewicht 369,06. Man schüttelt 5 g Acetodibromglucose mit 50 g gewöhnlichem wasserhaltigem Aceton und 3 g Silbercarbonat bei Zimmertemperatur. Die Reaktion ist gewöhnlich nach 1 Stunde beendet. Das unter vermindertem Druck verdampfte Filtrat krystallisiert meist spontan und wird durch Umlösen aus warmem Äther gereinigt. 0,1661 g in Aceton gelöst; Gesamtgewicht 1,9077 g, spez. Gewicht 0,827; $[\alpha]_D^{20} = +23,33°$. In Acetonlösung war keine Mutarotation nachweisbar. Feine Nadeln, die oft stern- oder fächerförmig vereinigt sind. Schmelzp. 119° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigäther, kaltem Alkohol und Chloroform. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten zuerst als zähes Öl wieder aus. Außerordentlich schwer löslich in Ligroin.

Tetraacetyl-d-glucose-pyridiniumbromid[4]) (Bd. II, S. 329)

```
C2H3O · O      O · C2H3O   C2H3O · O          O · C2H3O
        ·      ·                 ·            ·
       CH2 — CH ——————— CH ——— CH — CH — CH · N(C5H5)Br
                         \________O________/
```

Man löst 15 g reine β-Acetobromglucose in 30 g reinem, trocknem Pyridin und fügt etwa 5 ccm reines Phenol hinzu. Nach 48 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abge-

[1]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2535 [1910].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].
[3]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 465 [1912].
[4]) Emil Fischer u. Karl Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1750—1753 [1910].

saugt, mit wenig Pyridin, dann mit Methyläthylketon, endlich mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 8,5 g. Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Methyläthylketon gereinigt. Farblose, meist schräg abgeschnittene Prismen. Schmelzp. 174° (korr.) ohne Gasentwicklung, färbt sich in geschmolzenem Zustand braun. Recht leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -6{,}43°$ ($\pm$ 0,2°) (0,6610 g; Gesamtgewicht 6,725, $d^{20°}/_{4°}$ = 1,029). Die wässerige Lösung reagiert neutral und reduziert nach kurzem Kochen nur schwach. Beim Zerlegen der Verbindung mit Silberoxyd gewinnt man eine Base, die Curcumapapier gar nicht, Lackmuspapier schwach alkalisch färbt. Das einzige schwerlösliche, krystallinische Salz der Base ist das saure Ferrocyanid. Sternförmig verwachsene Nadeln. Ist schwach gelbgrün gefärbt, und wird beim Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser blau. Die Mutterlauge der Pyridiniumverbindung enthält vermutlich ein Isomeres des krystallisierten Salzes, welches amorph ist und eine höhere Drehung $[\alpha]_D = +16°$ zeigt.

α-Pentabenzoylglucose[1]) (Bd. II, S. 329) $C_{41}H_{32}O_{11}$. Mol.-Gewicht 700,26. 5 g feingepulverte, trockne α-Glucose werden mit einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Mischung von 75 ccm trocknem Chloroform, 20 g trocknem Chinolin (5,6 Mol.) und 21,5 g Benzoylchlorid (5,5 Mol.) auf der Maschine geschüttelt. Nach 20 Stunden ist völlige Lösung eingetreten, und die Flüssigkeit bleibt noch 24 Stunden stehen, dann wird mit verdünnter Schwefelsäure, schließlich mit Wasser ausgeschüttelt, der nach dem Verdampfen der Chloroformlösung bleibende Sirup mit 400 ccm Petroläther versetzt und das ausgeschiedene Öl in 200 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim längeren Stehen im Eisschrank fällt die Verbindung aus. Ausbeute 11 g oder 37% der Theorie. Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. 0,3855 g Substanz in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht 4,1440 g, spez. Gewicht 1,458; $[\alpha]_D^{25} = +107{,}6°$. Kleine Nädelchen. Im Capillarrohr beginnt es gegen 145° zu sintern, und ist bei 157° zu einem dicken Sirup geschmolzen, der erst ungefähr 20° höher zu einer Flüssigkeit mit deutlichem Meniskus zusammenfließt.

β-Pentabenzoylglucose[1]) $C_{41}H_{32}O_{11}$. Mol.-Gewicht 700,26. Aus β-Glucose wie bei der α-Verbindung beschrieben. Nach 4stündigem Schütteln tritt schon Lösung ein, und beim Stehen fallen farblose Nadeln aus. Nach 20 Stunden wird mit 150 ccm Alkohol verdünnt und der Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 13 g oder 67% der Theorie. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigäther. 0,2862 g in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht 4,5102 g, spez. Gewicht 1,462; $[\alpha]_D^{21} = +23{,}71°$. Gegen 155° beginnt schwache Sinterung und schmilzt erst bei 187° (korr.) völlig. Ist im wesentlichen identisch mit der bisher bekannten Pentabenzoylglucose. Schmelzp. 186—188° (korr.). Man benzoyliert 1 Teil Glucose mit 6 Teilen Benzoylchlorid und 48 Teilen 18—20proz. Natronlauge, schüttelt die Mischung unter Kühlen mit Eiswasser etwa 1 Stunde. Tags darauf wird der Niederschlag mit Wasser gewaschen und mehrmals aus 95proz. Alkohol umkrystallisiert[2]). 0,2510 g Substanz in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht 3,1937 g. $d^{20}/_4$ = 1,453 g; $[\alpha]_D^{20} = +25{,}40°$ ($\pm$ 0,2°)[3]).

β-Benzobrom-d-glucose[3]) $(C_7H_5O)_4 \cdot Br \cdot C_6H_7O_5$. Konstitution analog der Acetobromglucose $C_{34}H_{27}O_9Br$. Mol.-Gewicht 659,14. 8 g Pentabenzoylglucose werden in 120 ccm Eisessig heiß gelöst, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 100 g einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und 1 Stunde bei etwa 18° aufbewahrt. Die Flüssigkeit wird in 1 l Eiswasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute etwa 8 g. Löst man diese in 300 ccm heißem Ligroin, so fällt beim Erkalten ein zwar amorphes, aber doch recht reines Produkt aus (6 g). Um es krystallisiert zu gewinnen, löst man in 15 Teilen Amylalkohol bei 80—90° und kühlt sehr langsam ab. Feine, weiße Nädelchen. 0,2166 g in Toluol gelöst; Gesamtgewicht 1,9385 g, $d^{20}/_4$ = 0,9009, $[\alpha]_D^{20}$ = 144,7° ($\pm$ 0,3°). Schmelzp. 125, 128° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, ziemlich leicht in Äther und Alkohol, ziemlich schwer in Methylalkohol, schwer in Petroläther, so gut wie unlöslich in Wasser.

Penta-[p-carbomethoxy-oxybenzoyl-]glucose[4]) $C_{51}H_{42}O_{26}$. Mol.-Gewicht 1070,34. 1 g feingesiebte Glucose, 7,2 g p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid (6 Mol.), 4,3 g Chinolin (6 Mol.)

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2725—2726 [1912].

[2]) A. Panormoff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 853.

[3]) Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Physiol. **383**, 88 [1911].

[4]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 932 [1912].

und 5 ccm Chloroform werden nach anfänglicher Kühlung 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die Flüssigkeit wird nach 12stündigem Stehen mit 20 ccm Chloroform verdünnt, 5 mal mit je 20 ccm 10 proz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit 100 ccm Ligroin ein zähiges Harz ausgefällt. Dieses wird nach Abgießen der Mutterlauge zunächst mit Ligroin, dann mehrmals mit etwa 20 ccm Methylalkohol zuerst in der Kälte und später in gelinder Wärme sorgfältig verrührt. Schließlich wiederholt man diese Operation erst mit Wasser von 40° und dann von 60°. Farblose, bei gewöhnlicher Temperatur harte, leicht zerreibbare Masse. Zur Reinigung löst man 5 g in Essigäther, verdünnt mit 30 ccm Äther, klärt mit Tierkohle, schüttelt wiederholt mit 10 proz. Schwefelsäure und wäscht mit Wasser. Man engt die Lösung auf $^1/_3$ und gießt die Masse in überschüssigen Petroläther, behandelt dann wie oben angegeben mit Methylalkohol und endlich mit Wasser. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol, schwer in Äther, heißem Alkohol und Methylalkohol, äußerst schwer in heißem Ligroin, praktisch unlöslich in Wasser. 0,0892 g in Acetylentetrachlorid gelöst; Gesamtgewicht 4,2525 g, spez. Gewicht 1,582; $[\alpha]_D^{20°} = +100,00$ ($\pm$ 0,7°).

Penta-[p-oxy-benzoyl-]glucose[1]) $C_{41}H_{32}O_{16}$. Mol.-Gewicht 780,26. Man löst 5 g Penta-p-carbomethoxy-oxybenzoylglucose in 50 ccm Aceton, fügt 30 ccm 2n-Natronlauge zu und hält die Temperatur genau bei 20°. Der nach etwa 15 minutigem kräftigem Schütteln entstehende krystallinische Niederschlag von Natriumsalzen wird nach Abgießen der Flüssigkeit in 50 ccm Wasser gelöst, der Mutterlauge wieder zugefügt und die klare Mischung noch 45 Minuten bei 20° gehalten. Nach schwachem Übersättigen mit Schwefelsäure wird das Aceton unter sehr geringem Druck abdestilliert, wobei eine harzige Masse ausfällt. Diese wird mit etwa 30 ccm Äther aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Man gießt jetzt die Mischung unter Rühren in 300 ccm Petroläther, wobei das Produkt in kaum gelben, leichten Flocken ausfällt. Ausbeute 2,25 g oder 62% der Theorie. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther, in der Kälte etwas schwerer in Äther, sehr schwer in heißem Chloroform, Benzol und Wasser. 0,0855 g in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 1,6575 g, spez. Gewicht 0,811; $[\alpha]_D^{20°} = +124,3$ ($\pm$ 0,4°). Ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20} = +128,8$ ($\pm$0,4°). Von verdünntem Alkali wird sie in der Kälte mit gelber Farbe gelöst und durch Kohlensäure wieder als amorpher flockiger Niederschlag gefällt.

Penta-[tricarbomethoxy-galloyl-]glucose[2]) $C_{71}H_{62}O_{56}$. Mol.-Gewicht 1810,5. Enthält 47,06% C und 3,45% H. Die Analyse gibt über die Zusammensetzung des Produktes keinen entscheidenden Beweis, da die Zahlen für eine Tetra-[tricarbomethoxy-galloyl-]glucose $C_{58}H_{52}O_{46}$, Mol.-Gewicht 1484,4, ebenfalls passen. Letztere Verbindung enthält nach der Theorie 46,89% C und 3,53% H. 10 g gebeutelte und scharf getrocknete α-Glucose wird mit einer Lösung von 106 g Tricarbomethoxygalloylchlorid ($5^1/_4$ Mol.) in 150 ccm Chloroform, das über Phosphorpentoxyd destilliert war, übergossen. Dazu fügt man 37,7 g scharf getrocknetes Chinolin ($5^1/_4$ Mol.) und schüttelt zunächst unter Kühlung mit der Hand, nach etwa 1 Stunde auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 24stündigem Schütteln läßt man die Lösung weitere 24 Stunden stehen, verdünnt dann die klare Flüssigkeit mit 50 ccm Chloroform und unter Schütteln mit Methylalkohol bis zur bleibenden Trübung. Diese Mischung gießt man in dünnem Strahl unter starkem mechanischem Rühren in 1500 ccm Methylalkohol. Dabei fällt das Kupplungsprodukt zunächst als flockige Masse aus, die sich aber bald in einen zähen Kuchen verwandelt. Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit möglichst bald, verrührt den Rückstand mit 300 ccm Methylalkohol und schüttelt das Gemisch einige Stunden, bis die zähe Masse größtenteils fest geworden und in der Flüssigkeit als feines Pulver suspendiert wird. Ausbeute des mit Äther gewaschenen und an der Luft getrockneten Präparates 75 g. Um es von Spuren Chinolin zu befreien, löst man die Masse in 300 ccm Chloroform, schüttelt mehrmals mit je 75 ccm 10 proz. Schwefelsäure. Die Chloroformlösung wird nochmals gewaschen und unter Umrühren in viel Petroläther eingegossen. Lockeres, völlig farbloses, amorphes Pulver. Die Bestimmung der Kohlensäuremenge, die bei der Verseifung der Carbomethoxygruppen durch Alkali frei wird, konnte ebenfalls nicht entscheiden, ob eine Penta- oder Tetratricarbomethoxygalloylglucose vorlag, denn die Werte für beide Verbindungen

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 932 [1912].

[2]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 927 [1912].

sind nicht wesentlich verschieden. Mit Rücksicht auf die Eigenschaften der daraus entstehenden Galloylglucose kann man sagen, daß es der Hauptmenge nach die Pentaverbindung ist. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 90° zu sintern, wird dann allmählich durchsichtig und fängt, ohne flüssig zu werden, gegen 130° an, langsam Gas zu entwickeln. Unlöslich in Wasser, recht schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und namentlich in Ligroin. Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform und Acetylentetrachlorid. Mit Benzol übergossen, wird sie zuerst klebrig und löst sich erst beim längeren Umschütteln. Die Lösung in Aceton gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. 0,097 g in Acetylentetrachlorid; Gesamtgewicht der Lösung 2,959 g, spez. Gewicht 1,564; $[\alpha]_D^{20} = +34,34°$ ($\pm 0,4°$). Das Drehungsvermögen ist bei den verschiedenen Präparaten nicht ganz gleich.

Pentagalloylglucose[1]) $C_{41}H_{32}O_{26}$ (940,26). Enthält 52,33% C und 3,43% H. 15 g gereinigte Pentatricarbomethoxygalloylglucose werden in 75 ccm frisch destilliertem Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom mit 132 ccm 2n-Natronlauge (32 Mol.) langsam versetzt. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt. Die anfangs klare Lösung trübt sich nach einigen Minuten, wird aber nach Zusatz von 30—40 ccm Wasser wieder klar. Nachdem die Lösung von jetzt an noch 1/2 Stunde gestanden hat, wird mit 51 ccm 5n-Schwefelsäure angesäuert, das Aceton unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verjagt und die hellgelbe Flüssigkeit mit so viel verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Farbe wieder in Braunrot umzuschlagen beginnt. Nun wird die schwachsaure Flüssigkeit bei 35 bis 40° unter 15—20 mm zur Trockne eingedampft und der harzige Rückstand so lange mit Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis aller Gerbstoff gelöst ist und die Salze fein suspendiert sind. Dazu ist es nötig, den Essigäther öfter abzugießen (im ganzen werden 300 ccm verbraucht, und die Lösung durch Umschütteln mit kleinen Granaten zu beschleunigen. Die filtrierte Essigätherlösung wird mit dem gleichen Volumen abs. Äther versetzt und ein geringer, stark gefärbter Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in 30 ccm Wasser gelöst und auf die Hälfte eingeengt, in ein Schälchen gespült und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium, zuletzt im gelinde erwärmten Sandbad über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Rückstand ist eine gelbe, leicht zerreibbare, amorphe Masse. Ausbeute 5,7 g oder 73% der Theorie. Zur Reinigung wird das Produkt in 5facher Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, die Flüssigkeit durch halbstündiges Schütteln mit wenig Tierkohle geklärt und das Filtrat unter vermindertem Druck auf etwa 15 ccm eingeengt, dann mit Essigäther mehrmals aus der mit 2n-Natronlauge bis deutlich alkalischer Reaktion versetzten Lösung ausgeschüttelt und die essigätherischen Auszüge verdampft. Ausbeute 3,8 g. Hellgelbes Produkt. 0,0311 g Substanz in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 2,9713 g, spez. Gewicht 1,004; $[\alpha]_D^{20} = +31,4$ ($\pm 2°$). Ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20°} = +35,7°$ ($\pm 1°$). 0,036 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 1,6024 g, spez. Gewicht 0,785; $[\alpha]_D^{20} = +44,4°$ ($\pm 1°$). In trocknem Zustand erweicht es oberhalb 150° und zersetzt sich von 160° ab unter langsamer Gasentwicklung. In den übrigen Eigenschaften ist die Galloylglucose dem Tannin zum Verwechseln ähnlich. Der Geschmack ist stark adstringierend und bitter, aber nicht sauer. Leicht löslich in Wasser, und die nicht zu verdünnte Lösung trübt sich beim Abkühlen auf 0° milchig, genau so wie sorgfältig gereinigtes Tannin. Sie gibt mit wenig Normalkalilauge einen starken Niederschlag, der wiederum von der entsprechenden Tanninfällung nicht zu unterscheiden ist. Die 1 proz. wässerige Lösung wird durch das gleiche Volumen 5n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrübt, und beim Abkühlen auf 0° entsteht ein reichlicher, sehr feiner, amorpher Niederschlag. Die 1 proz. wässerige Lösung fällt Leimlösung ungefähr ebenso stark wie das Tannin bei gleicher Konzentration. Leicht löslich in Alkohol, und gibt darin mit Kaliumacetat ebenso wie Tannin eine starke weiße Fällung. Versetzt man die 20 proz. alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen einer 10 proz. alkoholischen Arsensäurelösung, so gesteht die Flüssigkeit in einigen Sekunden zu einer klaren, steifen Gallerte. Beim Tannin tritt diese Erscheinung nach der Beobachtung von Walden[2]) schon bei halb so konzentrierten Lösungen ein. Die Ähnlichkeit der Galloylglucose mit dem Tannin erstreckt sich ferner auf die Löslichkeit in den sonstigen organischen Solvenzien, ausgenommen Äther, in dem es sich in der Wärme viel leichter als Tannin löst, ferner auf die Färbung mit Eisenchlorid und endlich auf die Fällungen mit wässerigen Lösungen von Pyridin, Brucin, Chininacetat und Chinolinacetat. Die Acidität ist

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 929 [1912].

[2]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3173 [1898].

zwischen 9 und 13 ccm $^1/_{10}$n-Natronlauge für 1 g Substanz, also etwas größer wie bei Tannin. Nach 6stündiger Hydrolyse mit 5 proz. Schwefelsäure bei 100° spaltet 1,1% nach 72stündiger Hydrolyse 6,5% Glucose ab. Das aus dem Zucker dargestellte Phenylglucosazon zeigt den gewöhnlichen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt.

Verbindung der α-Glucose mit Pentamethyl-m-digallussäure (Penta-[pentamethyl-m-digalloyl-]glucose) [1]) $C_{101}H_{102}O_{46}$. Mol.-Gewicht 2050. 5 g analysenreines Pentamethyldigalloylchlorid $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3O)_2 \cdot CO \cdot Cl$ (6 Mol.) und 0,37 g fein zerriebene, gebeutelte und scharf getrocknete α-Glucose (1 Mol.) werden übergossen mit 8 ccm Chloroform, das erst über Kaliumcarbonat getrocknet und dann noch über Phosphorpentoxyd destilliert war. Nach Zufügung von 1,6 g Chinolin (6 Mol.), das durch Bariumoxyd bei 100° getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert war, wurde 19 Stunden bis zur völligen Lösung geschüttelt, 48 Stunden stehen gelassen, dann, in 700 ccm Methylalkohol gegossen, der farblose Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 3,6 g oder 85% der Theorie. Zur Reinigung wird die Substanz aus heißem Methylalkohol umgelöst. Amorphes Pulver; ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Acetylentetrachlorid, Benzol und Pyridin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol und Äther, so gut wie unlöslich in Wasser. Das Sintern beginnt bei 125°, gegen 135° bilden sich klare Tröpfchen, die erst bei weiterem Erhitzen zusammenfließen. Für das analysenreine Präparat ist in 3 proz. Benzollösung $[\alpha]_D^{25} = +15,1°$ und für das aus den Mutterlaugen gewonnene Produkt $[\alpha]_D^{23} = +28,1°$. Zur weiteren Reinigung wurde 3 g in 8 ccm Aceton gelöst, das Filtrat mit Methylalkohol verdünnt und in 200 ccm Methylalkohol eingegossen. Nach dreimaliger Behandlung nach derselben Methode wurden 1,96 g Substanz erhalten, die in Acetylentetrachlorid gelöst $[\alpha]_D^{23} = +23,8°$ (6 proz. Lösung) zeigte. Nach 3 maligem Umlösen aus je 100 ccm und schließlich nach 3 maliger Umlösung aus 200 ccm heißem Alkohol ging die Menge auf 1,2 g und die Drehung auf $[\alpha]_D^{22} = +18,1°$ (5,8 proz. Lösung in Acetylentetrachlorid) zurück. Nach 3 maliger Wiederholung des Prozesses mit je 200 ccm Alkohol wurde 1 g von $[\alpha]_D^{21} = +14,3$ (5,9 proz. Lösung in Acetylentetrachlorid) erhalten. Dasselbe Präparat zeigte in 10,5 proz. Pyridinlösung $[\alpha]_D^{20} = +19,3°$ und in 8,5 proz. Benzollösung $[\alpha]_D^{21} = +8,6°$. Das Produkt zeigt so große Ähnlichkeit mit dem ebenfalls als Gemisch zu betrachtenden Methylotannin, daß kein Grund vorliegt, sie als wesentlich verschieden anzusehen. Andererseits aber läßt sich auch kein endgültiger Beweis für die Identität führen.

Verbindung der β-Glucose mit Pentamethyl-m-digallussäure [2]) $C_{101}H_{102}O_{46}$. Mol.-Gewicht 2050,82. Enthält 59,10% C und 5,01% H. Die Kupplung mit dem Pentamethyldigalloylchlorid geschieht wie bei der Verbindung der α-Glucose beschrieben. Der Zucker ist nach 7 Stunden gelöst. Nach 2tägigem Stehen wird bis zur beginnenden Trübung mit Methylalkohol verdünnt, in 400 ccm Methylalkohol eingegossen, der Niederschlag in 10 ccm Aceton gelöst, das Filtrat in 300 ccm Methylalkohol eingegossen. Ausbeute 2,75 g oder 65% der Theorie. $[\alpha]_D^{25} = +19,5°$ (6 proz. Lösung in Acetylentetrachlorid). Zur weiteren Reinigung wird 2 mal aus je 400 ccm heißem Methylalkohol umgelöst, dann in 3 ccm Aceton heiß gelöst, mit heißem Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, in 250 ccm heißem Methylalkohol eingegossen und nach dem Erkalten abgesaugt. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Prozedur resultieren 1,25 g einer Substanz von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, wie bei dem Derivat der α-Glucose. Beim Erhitzen verhält sich wie die α-Verbindung. $[\alpha]_D^{21} = +10,4°$ in 5,9 proz. Lösung in Acetylentetrachlorid. Durch erneutes 2 maliges Umlösen nach der gleichen Methode geht das Gewicht auf 0,85 g und $[\alpha]_D^{21}$ auf $+ 8,7°$ (5,9 proz. Lösung in Acetylentetrachlorid) zurück. In Pyridin zeigt dasselbe Präparat $[\alpha]_D^{20} = +10,3°$ (8 proz. Lösung). Wahrscheinlich wird der letzte Wert durch häufig wiederholtes Umlösen sich noch mehr erniedrigen. Das Produkt zeigt ebenfalls große Ähnlichkeit mit Methylotannin (siehe bei der α-Verbindung).

α-Pentacinnamoylglucose [3]) Schmelzp. 225—226° (korr.) und $[\alpha]_D$ in Chloroformlösung ungefähr + 196°.

β-Pentacinnamoylglucose. [3]) Schmelzp. 191°; $[\alpha]_D$ in Chloroform = —4,6°.

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2720—2722 [1912].

[2]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2722 [1912].

[3]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2726 [1912].

Phenyldesoxyglucose, Glucosephenyldesoxin[1]) (Bd. II, S. 330). Werden 30 g der β-Verbindung (Darstellung wie bei α-Verbindung angegeben; im Hauptwerk wird dieselbe Verbindung nach der Abhandlung von Nastjukow als α- bezeichnet) in der Wärme in 300 ccm Eisessig gelöst und unter Kochen mit 300 ccm Salpetersäure (D. 1,4) bis zur klaren, roten Färbung versetzt und in Wasser gegoren, so fällt eine Nitroverbindung aus, die nicht näher untersucht ist; aus dem Filtrat kann 3, 5-Dinitrobenzoesäure, o-Nitrobenzoesäure und 2, 4-Dinitrobenzoesäure isoliert werden.

Desoxin $C_6H_6O_2(C_6H_5)_2$. Entsteht bei der Reduktion von β-Glucosephenyldesoxin mit Zink und Essigsäure.

Glucosidochloral, Chloralose[2]) (Bd. II, S. 331). Man erwärmt 1000 g wasserfreier Glucose mit 1000 g wasserfreiem Chloral und 5 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade, wobei bei 80° eine lebhafte Reaktion eintritt. Das Reaktionsprodukt ist eine glasige, in Wasser und Äther leicht lösliche Masse und scheint noch keine Chloralose zu enthalten, sondern diese erst beim Kochen mit Wasser zu bilden. Man verjagt den Chloralüberschuß durch Kochen mit Wasser und konzentriert die Flüssigkeit, wobei Krystallisation eintritt. Die Mutterlauge versetzt man mit viel Wasser, kocht die Flüssigkeit wieder ein, wodurch neue Mengen Krystalle abgeschieden werden, ein Vorgang, der sich mehrfach wiederholen läßt. **α-Glucochloralose.** Große Nadeln aus Alkohol und Äther. Schmelzp. 187°. Ziemlich löslich in Wasser. Alkohol löst bei 21° 6,559, 100 ccm Chloroform bei 21° 0,0673, 100 ccm Wasser bei 15° 0,864 g. Wird durch verdünnte Säuren selbst bei 15 Minuten langem Kochen nicht angegriffen, färbt sich mit salzsaurer Orcinlösung rot, verbindet sich weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydrooxylamin. An Ammoniak gibt bei 100° Salzsäure, an Reduktionsmittel Chlor ab. Das **Tetrabenzoylderivat** eignet sich wegen seiner nahezu völligen Unlöslichkeit zur Charakterisierung der α-Chloralose. Die durch 24stündige Einwirkung von 35 g Schwefelsäuremonohydrat und 80 g rauchender Schwefelsäure auf 15 g Chloralose entstehende **α-Glucochloralosedisulfosäure** $C_8H_9O_4Cl_3(SO_4H)_2$ läßt sich in freier Form nicht isolieren. Sie ist sowie ihr in Wasser und heißem Alkohol lösliches Bariumsalz in wässeriger Lösung wenig beständig. Das Natriumsalz bildet feine Nadeln. **β-Glucochloralose** oder **Parachloralose** Blättchen oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 227°. Fast unlöslich in Wasser, Chloroform und Äther, schwerlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol und Kalilauge. 100 ccm 95 proz. Alkohols lösen bei 20° 0,6688, 100 ccm Chloroform 0,0206 g. Reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch Silbernitrat. Wird durch siedende Säuren oder verdünnte wässerige Kalilauge nur langsam, durch alkoholische Kalilauge aber rasch verändert. Gleicht im übrigen der α-Chloralose. Die **Parachloralosedisulfosäure** läßt sich ebenfalls nicht in freier Form isolieren. Das Bariumsalz bildet mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol. Ist etwas beständiger als das Salz der α-Chloralosedisulfosäure. Das Ammoniumsalz der **β-Glucochloralsäure** bildet in Wasser ziemlich lösliche sternförmig gruppierte Nadeln. Das **β-Glucochloralsäurelacton** bildet Krystalle aus Chloroform. Schmelzp. 181°[2]). Erhitzt man p-Chloralose mit der 4fachen Menge abs. Methylalkohol, welcher zuvor mit trocknem Ammoniakgas gesättigt worden ist, 4—5 Stunden im Rohr auf 100°, so entsteht neben Ammoniumchlorid und anderen Produkten in einer Ausbeute von 20% Dechlor-p-Chloralose[3]). Die meisten Reduktionsmittel, wie Aluminiumamalgam in neutraler oder saurer Lösung, Zink in schwach saurer Lösung, Zink-Kupferpaar, liefern bei der Einwirkung auf die Chloralosen Dechlorchloralosen. Dasselbe entsteht mit Ammoniak in alkoholischer Lösung. Natriumamalgam entzieht in alkalischer, verdünnter alkoholischer Lösung 2 Chloratome unter Bildung von Bidechlorchloralosen. Eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak entzieht den Chloralosen sämtliches Chlor unter Bildung komplexer Zersetzungsprodukte[4]). An einer Reihe von Anneliden, Nemertinen, Mollusken und Hirudineen eignete sich Chloralose (0,3—0,6%) als Narkoticum zur Beseitigung spontaner Bewegungen, ohne daß die Beschaffenheit der peripheren Nervenapparate oder der Muskulatur oder der Erregbarkeit des Zentralnervensystems erheblich vermindert wurden[5]). Durch intravenöse Einführung von Chloralose (0,07 g pro Kilogramm) konnte an Schafen, Kaninchen und Katzen

---

[1]) A. Nastjukow u. J. Kotjukow, Journ. d. Russ. physikal.-chem. Gesellschaft **44**, 1152 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 19.

[2]) M. Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 466—502 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 732.

[3]) M. Hanriot u. A. Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1398—1399 [1911].

[4]) M. Hanriot u. A. Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1380—1382 [1913].

[5]) K. Kschischkowsky, Centralbl. f. Physiol. **26**, 525—528 [1912].

5—6stündige tiefe Narkose ohne schädliche Nebenwirkungen erzielt werden[1]). Nach Verabreichung von Chloralose zeigt sich eine Lähmung des Wärmezentrums, wo die Polypnöe bei höherer Körpertemperatur auftritt[2]).

α-Dechlorchloralose[3]) $C_8H_{12}O_6Cl_2$. Aus α-Chloralose und methylalkoholischem Ammoniak. Nadeln aus Alkohol oder Äther. Schmelzp. 165°; $[\alpha]_D^{15} = +9° 96'$ in wässeriger Lösung. Löslich in Wasser von 15° zu 4,84%, leichter löslich in Wasser, Alkohol und Äther als die Chloralose. Beim Erhitzen mit Salpetersäure D. 1,2 bildet sich das Lacton der Dechloralsäure.

α-Dechlorchloralose-dibenzoat[3]) $C_8H_{10}O_4Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 146°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

α-Dechloralsäurelacton.[3]) Entsteht beim Erhitzen der α-Dechlorchloralsäure mit Salpetersäure D. 1,2. Glasige Masse, nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Äther und in konzentriertem Ammoniak.

Dechlor-p-chloralose[4]) $C_9H_{12}O_6Cl_2$. Entsteht beim Erhitzen von p-Chloralose mit der 4fachen Menge abs. Methylalkohol, welcher zuvor mit trocknem Ammoniakgas gesättigt worden ist, 4—5 Stunden im Rohr auf 100° neben Ammoniumchlorid und anderen Produkten in einer Ausbeute von 20%. Farblose Nadeln. Schmelzp. 156—157°. Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol, löslich in Wasser von 18° zu 3,866%, in 95proz. Alkohol von 18° zu 7,73%; $[\alpha]_D = -10° 57'$. Durch siedende verdünnte Salzsäure wird in Glucose und Dichloraldehyd $C_2H_2OCl_2$ zerlegt. Durch Erhitzen mit 3 Teilen Salpetersäure D. 1,2 entsteht das Säureamid.

Dechlor-p-chloralose-tribenzoylverbindung.[4]) Nadeln aus Äther. Schmelzp. 192°.

Dechlor-p-chloralosesäureamid[4]) $C_7H_9O_5Cl_2 \cdot CONH_2$. Entsteht beim Erhitzen von Dechlor-p-chloralose mit 3 Teilen Salpetersäure D. 1,2. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 161—162°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Mit siedendem Wasser geht es in das Lacton über.

Dechlor-p-chloralosesäurelacton.[4]) Entsteht bei der Behandlung des Amids mit siedendem Wasser. Nadeln. Schmelzp. 129—130°. Wenig löslich in Wasser. Löst sich in kalten Alkalien unter Bildung gut definierter Salze.

α-Glucochloralsäure[5])[6]) $C_7H_7O_6Cl_3$

```
            CH · CCl3
          O/  \C(OH) · COOH
 OH · CH\    /CH
           CH—O
```

Entsteht bei der Oxydation von α-Chloralose mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oder mittels Salpetersäure. Spez. Gewicht 1,2. Wasserfreie Nadeln. Schmelzp. 212°. Bildet bei der Behandlung mit Acetylchlorid kein Lacton. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Das Ammoniumsalz ist krystallinisch und leicht löslich. Das Natriumsalz ist ebenfalls leicht löslich.

β-Glucochloralsäure[5])[6]) $C_7H_7O_6Cl_3 \cdot 2\,H_2O$. Große, klino-rhombische, an der Luft verwitternde Tafeln. Schmelzp. 202°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Das Kaliumsalz ist in Wasser leichter löslich als das nahezu unlösliche Natriumsalz. Bei der Behandlung mit Acetylchlorid und Zinkchlorid bildet sich das Lacton $C_7H_5O_5Cl_3$. Schmelzp. 185°.

Bidechlor-α-chloralose[7]) $C_8H_{13}O_6Cl$. Entsteht bei der Behandlung von α-Chloralose mit Natriumamalgam in alkalischer, verdünnter alkoholischer Lösung. Schmelzp. 168°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther + Alkohol. Nahezu optisch inaktiv. Bei der Oxydation mit Salpetersäure, Dichte 1,15, auf dem Wasserbade liefert Zuckersäure und Oxalsäure.

Bidechlor-β-chloralose[7]) $C_8H_{13}O_6Cl$. Entsteht bei der Behandlung von β-Chloralose mit Natriumamalgam in alkalischer, verdünnter alkoholischer Lösung. Schmelzp. 166°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Ist optisch inaktiv. Liefert ein **Dibenzoat**, Nadeln. Schmelzp. 149°. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure, Dichte 1,15, ein Produkt, dessen Hydrazid $C_7H_7O_5Cl \cdot N_2H_4$ weiße Nadeln aus Essigäther, Schmelzp. 170°, bildet.

[1]) K. Kschischkowsky, Centralbl. f. Physiol. **25**, 8—11 [1911].
[2]) R. Nikolaides u. S. Dontas, Centralbl. f. Physiol. **25**, 192—199 [1911].
[3]) M. Hanriot u. A. Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1596—1599 [1911].
[4]) M. Hanriot u. A. Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1398—1399 [1911].
[5]) M. Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 487—489 [1909].
[6]) M. Hanriot, Bull. de la Soc. chim. [4] **5**, 819—826 [1909].
[7]) M. Hanriot u. A. Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1380—1382 [1913].

Glucosemonaceton.[1]) Krystalle aus Essigäther. Schmelzp. 154—155°. $[\alpha]_D = -9{,}6°$ in Wasser.

Monomethylglucosediaceton[1]) $C_{13}H_{22}O_6$. Aus Glucosediaceton durch Methyljodid und Silberoxyd. Farblose Flüssigkeit. Siedep. unter 12 mm Druck 139—140°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20} = -32{,}17°$ in Alkohol ($c = 5{,}05$). Durch Säuren werden die Acetonreste leicht abgespalten, und zwar nach der polarimetrischen Untersuchung beide gleichzeitig und gleich schnell.

Trimethylglucosemonoaceton[1]) $C_9H_{13}O_3(OCH_3)_3$. Siedep. unter 12 mm Druck 138 bis 139°. $[\alpha]_D = -27{,}2°$ ($c = 3{,}77$ in Methylalkohol).

Glucoseureid (Bd. II, S. 332). Mayer[2]) prüfte das Verhalten des Glucoseureid im tierischen Organismus (Kaninchen) und fand, daß die Substanz bei oraler Zufuhr bis zu etwa 7% der Oxydation entgeht, bei subcutaner Darreichung ca. 30—60% und bei intravenöser Verabfolgung ca. 60% im Harne ausgeschieden werden. Dies zeigt, daß durch den einfachen Zusammentritt zweier im Organismus so verbreiteter Substanzen wie Harnstoff und Traubenzucker ihr biologischer Charakter gänzlich verändert wird. Bei der oralen Darreichung stattfindende weitergehende Zerstörung kann teilweise auf eine bakterielle Zersetzung der Ureidoglucose im Magendarmkanal zurückgeführt werden. Ferner deutet der positive Ausfall der Naphthoresorcinreaktion auf eine Base der Ureidoglucuronsäure. Ureidoglucose ist der Glykogenbildung fähig. Die Leber hat wenigstens im geringen Grade die Fähigkeit Glucoseureid zu spalten[2]).

d-Glucosealanid[3]) $C_9H_{17}O_7N$. Aus Glucose in Methylalkohol und Alanin in Wasser nach 10wöchigem Stehen. Nadeln aus der konzentrierten Lösung. Schmelzp. 114° (nach dem Erweichen bei 110°). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. Leicht löslich in Alkohol, Wasser $[\alpha]_D^{20} = +45{,}7°$ ($c = 1{,}001$ in Wasser); beim Erhitzen auf 90° sinkt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ auf 24,6°, was entweder auf die Bildung eines Gemisches von α- und β-Glucose-d,l-alanid, oder auf eine Spaltung in d-Glucose-d- und -l-alanid zurückgeführt werden könnte. Erst nach der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure erhält man die der reinen Glucose entsprechende Drehung.

Guanylharnstoffglucose[4]) $C_8H_{17}O_6N_4Cl$.

$$NH \cdot C\begin{matrix} \diagup NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl \\ \diagdown N = HC - (CH \cdot OH)_4 \cdot - CH_2(OH) \end{matrix}$$

Man löst 10 g Glucose und 12 g Guanylharnstoffchlorid in 200 ccm 96proz. Alkohol, erhitzt 3 Stunden auf dem Wasserbade, destilliert die Hälfte des Alkohols ab und wäscht die erhaltenen Krystalle mit Alkohol. Ausbeute 54%. Völliges Abtrocknen des Alkohols auf der Nutsche ist zu vermeiden. Feine mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 107° nach Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, und fällt daraus durch Zusatz von Äther. In 2proz. Lösung in 96proz. Alkohol ist der Drehungswinkel im 2-dm-Rohr bei 20°: +0,2°. Reduziert Fehlingsche Lösung und gibt die für Guanylharnstoff angegebenen Reaktionen.

Guanylguanidinglucose[4]) $C_8H_{19}O_5N_5Cl_2$.

$$\begin{matrix} NH \cdot C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix} \\ \qquad\qquad\diagup \\ NH \cdot C\begin{matrix} \\ \diagdown N = HC - (CH(OH))_4 - CH_2(OH) \end{matrix} \end{matrix} + 2\,HCl$$

Durch 3stündiges Erhitzen von 3,5 g Guanylguanidinchlorhydrat und 4 g Glucose in 100 ccm Alkohol von 96% an Rückflußkühler. Das Filtrat wird mit so viel Äther versetzt, daß keine Fällung entsteht. Beim Erkalten krystallisiert das Produkt aus. Ausbeute 34%. Nädelchen von bitterem Geschmack. Schmelzpunkt nach Sinterung undeutlich bei 116°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Wasser und heißem 96proz. Alkohol. Der Drehungswinkel ist in 2proz. alkoholischer Lösung bei 20°: +0,5° im 2-dm-Rohr. Reduziert Fehlingsche Lösung. Mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung tritt Bildung der roten Nadeln von Diguanidkupfersulfat ein.

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. James Patterson Scott, Journ. of the Chem. Soc. **103**, 564—575 [1913].

[2]) Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. **17**, 145—155 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1899

[3]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **99**, 161—168 [1911].

[4]) Leopold Radlberger, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **41**, 745—750 [1912].

ζ-Monomethylglucose[1] $C_7H_{14}O_6$

$$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot \overbrace{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)CH}^{O} \cdot OH .$$

Aus Monomethylglucosediaceton bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen mit viel 0,4proz. wässerig-alkoholischer Salzsäure auf 100°. Sirup, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol, schwer löslich in anderen Flüssigkeiten. Aus der Lösung in Methylalkohol krystallisiert **ζ-Monomethyl-α-glucose.** Rechtwinklige Tafeln. Schmelzp. 157—158°. Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = +96,7° \rightarrow +55,5°$ ($c = 2,424$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = +98,6° \rightarrow +68,0°$ ($c = 1,084$ in Methylalkohol in Gegenwart einer Spur Alkali); in reinem Methylalkohol verläuft die Mutarotation so langsam, daß erst bei längerem Kochen das Gleichgewicht zwischen α- und β-Form erhalten wird. Aus diesem Gleichgewichtsgemisch scheidet man mittels Aceton die α-Form fraktioniert ab, worauf **ζ-Monomethyl-β-glucose** auskrystallisiert. Zarte Nadeln. Schmelzp. 130—132°. $[\alpha]_D^{20} = +31,9 \rightarrow +55,1°$ ($c = 1,080$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = +28,0 \rightarrow +68,0°$ ($c = 1,080$ in Methylalkohol).

β, γ-Dimethylglucose[2] $C_6H_{10}O_4(OCH_3)_2$

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot \overbrace{CH \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot CH}^{O} \cdot OH .$$

Aus β, γ-Dimethyl-α-methylglucosid beim Kochen mit 10proz. Salzsäure in 20 Minuten. Prismen aus Essigäther. Schmelzp. 70—105°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, wenig löslich in Essigäther, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Ist ein Gemisch von α- und β-Form. Aus einer 5proz. Lösung des Gemisches in Essigäther krystallisiert **β, γ-Dimethyl-β-glucose.** Prismen aus Alkohol + Äther. Schmelzp. 108—110°; $[\alpha]_D^{20} = +10,60 \rightarrow +64,4°$ in Wasser ($c = 5,0$); die Mutarotation verläuft sehr schnell. $[\alpha]_D^{20} = +5,68 \rightarrow +49,41°$ in Alkohol ($c = 5,02$); die Mutarotation verläuft sehr langsam. $[\alpha]_D^{20} = +6,52 \rightarrow +50,9°$ in Aceton ($c = 3,84$); verläuft nur in Gegenwart von Katalysatoren. **β, γ-Dimethyl-α-glucose** krystallisiert aus einer 30proz. alkoholischen Lösung des Gleichgewichtsgemisches nach dem Fällen der β-Form mit Äther, in kugeligen Aggregaten. Schmelzp. 85—87°. $[\alpha]_D = +81,93 \rightarrow +48,3°$ in Aceton ($c = 1$).

γ, ε, ζ-Trimethylglucose[1] $C_6H_9O_3(OCH_3)_3$. Aus Trimethylglucosemonoaceton bei $1^1/_4$stündigem Erhitzen mit 0,5proz. wässerig-alkoholischer Salzsäure auf 100°. Farbloser Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -7,52 \rightarrow -8,32°$ ($c = 4,39$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = -6,20 \rightarrow -8,34°$ ($c = 4,67$ in Alkohol). Krystallisierte Derivate konnten nicht erhalten werden.

Tetramethylglucose (Bd. II, S. 330). Wird durch ätherischen oder alkoholischen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, beim Erhitzen auf 90° tritt Kondensation ein, doch konnte kein reines Produkt erzielt werden. Ebenso tritt mit ätherischer oder alkoholischer Cyanwasserstoffsäure erst bei erhöhter Temperatur eine Reaktion ein, doch konnte nur das Ammoniumsalz der Tetramethylglucoheptonsäure isoliert werden. Auch mit aromatischen Aminen oder Alanin erfolgt im allgemeinen keine glatte Reaktion[3].

Tetramethylglucose-p-toluidid[3] $C_{17}H_{27}O_5N$. Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 144°; $[\alpha]_D^{20°} = +156,5° \rightarrow +53,5°$ ($c = 1,093$ in Methylalkohol).

Tetramethylglucoseoxim[3]. Schmelzp. 88° (bei schnellem Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther). $[\alpha]_D^{20} = +23,2 \rightarrow +29,97°$ ($c = 1,50$ in Methylalkohol); $[\alpha]_D^{20} = +36,4° \rightarrow +30,0°$ nach 1stündigem Schmelzen bei 100°.

Glucoseanilid-o-carbonsäure[4] $C_6H_4\begin{cases}N : CH(CH(OH))_4 \cdot CH_2 \cdot OH \\ COOH\end{cases}$. Aus Glucose und Anthranilsäure in Alkohol. Krystalle. Schmelzp. 126—128°. Schwer löslich in Alkohol. Aus der orangeroten Alkalischmelze entsteht beim Einblasen von Luft Indigo.

Glucose-p-toluidid[5] $C_{13}H_{19}O_5N$. Entsteht bei 1stündigem Kochen von 60 g Glucose mit 120 g p-Toluidin in 1 l 83proz. Alkohol; nach dem Abdestillieren von 800 ccm Al-

[1]) James Colquhoun Irvine u. James Patterson Scott, Journ. of the Chem. Soc. **103**, 564—575 [1913].

[2]) James Colquhoun Irvine u. James Patterson Scott, Journ. of the Chem. Soc. **103**, 575—586 [1913].

[3]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **99**, 161—168 [1911].

[4]) E. Merck u. Wilhelm Flimm, D. R. P. 217 945 vom 9. April 1908 (21. Jan. 1910); Chem. Centralbl. **1910**, I, 702.

[5]) James Colquhoun Irvine u. Robert Gilmour, Journ. Chem. Soc. **95**, 1545—1555 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1990.

kohol und Mischen des Rückstandes mit 4 Vol. Äther erhält man feine Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzp. 115—120° unscharf. Die erhaltenen Produkte sind stets linksdrehend; die zuerst durch Äther abgeschiedenen Fraktionen haben immer ein größeres Drehungsvermögen als die später folgenden; in Methylalkohol führt jedoch die Mutarotation in jedem Falle zu dem annähernd konstanten Endwert: $[\alpha]_D = -45°$ ($c = 2,50°$ in Methylalkohol). Diese Form des p-Toluidids wird als β-Form angesehen. Verwendet man bei der Darstellung nur 12mal soviel 83proz. Alkohol als Lösungsmittel, wie Zucker, und fällt dann das Produkt mit trocknem Äther, so erhält man Tafeln mit $^1/_2$ Mol. Wasser aus wasserfreiem Methylalkohol. Schmelzp. 117—119°. Die ersten Fraktionen dieser Substanz enthalten einen Überschuß an der l-Form, während die folgenden mehr d-Form enthalten, als dem Gleichgewicht des Drehungsvermögens entspricht. Die Anfangsdrehungen der beiden Hydrate liegen bei $[\alpha]_D$ = etwa —95°. Beim Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol geht diese Form in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über. Durch langes Kochen mit Essigäther werden beide Hydrate in das wasserfreie Toluidid verwandelt, das man am besten aus den Komponenten unter Ausschluß von Wasser erhält. Prismen aus Methylalkohol, $[\alpha]_D^{20} = +181,9°$ ($c = 2$ in Methylalkohol). Bildet in verdünntem Alkohol gelöst die Hydrate zurück. Die sehr schnelle Mutarotation führt wieder zu $[\alpha]_D = -45°$ als Endprodukt. Durch das lange Kochen mit Essigäther wird die l-Form in d-Form umgelagert. Das wasserfreie Toluidid enthält überschüssige rechtsdrehende α-Form, während die β-Form links dreht und leicht Hydrate bildet. Im Verlaufe der Kondensation nimmt die ursprüngliche Rechtsdrehung zuerst zu und geht schließlich in eine starke Linksdrehung über; hieraus kann man schließen, daß zunächst die wasserfreie α-Form entsteht. Durch längeres Kochen mit wasserhaltigem Äther wird das Toluidid hydrolysiert[1]).

Glucose-p-phenetidid[1]) $C_{14}H_{21}O_6N$. Darstellung wie bei Glucose-p-toluidid. Krystalle mit 1 Mol. Wasser. Erweicht bei 95° und schmilzt unter Zersetzung zwischen 110 und 120°. Bei 60° verliert in Vakuum $^1/_2$ Mol. Wasser. Die wasserfreie Substanz konnte nicht erhalten werden. Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -96,1$ ($c = 3,466$ in Methylalkohol), geht schnell in den konstanten Wert $[\alpha]_D = -38,3°$ über. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der d-Form gelang nicht. Die polarimetrische Untersuchung der Kondensationsreaktion ergab ähnliche Resultate wie bei Glucose-p-toluidid[1]).

Tetraacetyl-glucosophenetidid[2])

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_3 \cdot \underbrace{CH \cdot CH}_{O} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$$

Entsteht aus β-Acetobromglucose (50—70 g) und 2 Mol. Phenetidin durch 12stündiges Stehen in abs. ätherischer Lösung. Das Filtrat vom Phenetidinbromhydrat hinterläßt das Produkt, das aus Äther umkrystallisiert wird. Ausbeute 8—10 g. Weiße Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther. Schmelzp. 132°. Wird nur zum Teil resorbiert, $^2/_5$ des Produktes werden in den Faeces ausgeschieden. Der resorbierte Anteil ist wahrscheinlich zuerst im Darmtrakt gespalten worden. Das so entstehende Phenetidin erzeugt eine geringe Temperatursenkung und eine bedeutende Steigerung der Ätherschwefelsäuren im Harn. Unverändertes Tetracetylglucosophenetidid konnte nur in ganz geringer Menge aus dem Harn isoliert werden. Die Indophenolreaktion des Harns war negativ[2]).

Glucose-p-naphthylamid[1]) $C_{16}H_{19}O_5N$. Darstellung wie bei Glucose-p-toluidid. Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Schmelzp. 117°. Das beobachtete Maximum der Anfangsdrehung ist $[\alpha]_D^{20} = -111°$ ($c = 2,5$ in Methylalkohol), die Enddrehung ist $[\alpha]_D^{20} = -48,1°$. Bei längerem Kochen mit Äther steigt die Linksdrehung des ungelösten Materials; hieraus und aus der Änderung des Drehungsvermögens während der Kondensation folgt die Existenz einer d-Form.

Glucose-α-naphthylamid konnte auf ähnlicher Art nicht erhalten werden[1]).

Glucose-o-carboxyanilid[1]) $C_{13}H_{17}O_7N$. Aus einer alkoholischen Lösung von Glucose mit Anthranilsäure in der Kälte bei gewöhnlicher Temperatur. Zunächst nimmt die Rechtsdrehung nur sehr langsam ab, woraus auf die Bildung einer rechtsdrehenden Form geschlossen wird, die sich in eine linksdrehende Form umlagert. Nach dem Eintritt der Linksdrehung krystallisiert die Substanz aus. Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Schmelzp. 128—130°. Wenig lös-

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. Robert Gilmour, Journ. Chem. Soc. **95**, 1545—1555 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1990.

[2]) Sh. Mostowski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1909**, 641—651 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1267.

lich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in wässerigem Natriumcarbonat. Aus der alkoholischen Lösung fällen 2 Mol. Natriumäthylat das Salz $C_{13}H_{16}O_7N \cdot Na$. Alle erhaltenen Produkte zeigen Rechtsdrehung, die schnell abnimmt; der Endwert der Mutarotation ist wohl wegen der leicht eintretenden Hydrolyse nicht ganz konstant $[\alpha]_D^{20} = +11{,}1°$ ($c = 2{,}5$ in Methylalkohol). Nach dem Kochen mit Essigäther beobachtet man als Anfangsdrehung $[\alpha]_D = +87{,}4°$. Die rechtsdrehende (α-Form) wird also zunächst gebildet und ist die weniger lösliche Form[1]).

Naphtholbenzylamin-d-glucose[2]) $C_{17}H_{13}ON : C_6H_{12}O_5$. 1,80 g Glucose werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Alkohol auf 150 ccm verdünnt. Man löst in der Flüssigkeit 2,5 g β-Naphtholbenzylamin bei gelinder Wärme auf, kühlt ab und läßt 2 Tage stehen. Seidig glänzende Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 192° unter Zersetzung[2]).

Glucosephenylhydrazon (Bd. II, S. 334). Für die Hydrazone kommen folgende drei Formeln in Betracht:

```
                          ┌──────────O─┐
                          │  OH  H     │   OH
                          │  |   |     |   |
C6H5 · NH · NH · C · C · C · C · C · CH2 · OH
                 |   |   |   |   |
                 H   H   OH  H   H
                         I

                     OH  H   OH*  OH
                     |   |   |    |
C6H5 · NH · N=CH—C—C—C——C—C—CH2OH
                     |   |   |    |
                     H   OH  H    H
                         II

              ┌─────────O─┐
              │  OH  H    │   OH
              |  |   |    |   |
         H—C—C—C—C—C—CH2OH
              |  |   |    |
C6H5NH—NH H  OH  H    H
                 III
```

Bei der Formel II kann möglicherweise noch Stereoisomerie im Sinne von Syn- und Antiform eintreten. Das krystallinische α-Pentacetylglucosephenylhydrazon und demnach auch Glucose-α-phenylhydrazon selbst haben Hydrazidstruktur, während das amorphe β-Pentacetylglucosephenylhydrazon und β-Glucosephenylhydrazon echte Hydrazone sind. Aus Glucose und α-Acetylphenylhydrazin entsteht ein Gemisch, das teils aus Hydrazid, teils aus wahren Hydrazonen besteht. Bei dem α-Pentacetylglucosephenylhydrazon wurden zwei verschiedene Formen vom Schmelzp. 152—153° bzw. 110° beobachtet, die sich wechselseitig ineinander überführen lassen und entweder physikalisch isomer sind, oder eine Art von chemischer Isomerie zeigen, die in unseren heutigen Formeln keinen Ausdruck finden[3]).

α-Glucosephenylhydrazon.[3]) Liefert mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0° vorwiegend α-Pentacetat neben β-Pentacetat. α-Pentacetylglucosephenylhydrazon $C_{22}H_{28}O_{10}N_2$ existiert in zwei Formen. Gewöhnlich schmilzt oder sintert es bei 130°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 151—152° nochmals. Die einmal erhitzte Substanz schmilzt auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nur bei 152—153°, liefert aber bei langem Erwärmen mit Äther die niedriger schmelzende Form, die bei 109° sintert und bei 110—111° zum ersten Male schmilzt. Beide Formen zeigen in Pyridin $[\alpha]_D = +17{,}5$ (etwa 1 g in 20 ccm), in Benzol zeigen beide Birotation und die konstante Enddrehung +15°. Bei der Spaltung mit Benzaldehyd entsteht Benzaldehydphenylhydrazon. Glucose liefert beim Kochen mit α-Acetylphenylhydrazon das sodaförmige Glucose-α-acetylphenylhydrazon.

β-Glucosephenylhydrazon[3]) liefert mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0° amorphes β-Pentacetylglucosephenylhydrazon. $[\alpha]_D$ etwa 96,6° in Pyridin ($p = 0{,}4$—$0{,}7$). Liefert mit Benzaldehyd Benzalphenylhydrazin.

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. Robert Gilmour, Journ. Chem. Soc. **95**, 1545—1555 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1990.

[2]) Mario Betti, Gazz. chim. ital. **42**, I, 288—294 [1912].

[3]) Robert Behrend u. Willy Reinsberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **377**, 189—220 [1910].

β, γ-Dimethylglucosephenylhydrazon [1]) $C_{14}H_{22}O_5N_2$. Aus β, γ-Dimethylglucose in 50proz. wässeriger Lösung und 3 Mol. Phenylhydrazin bei 6wöchigem Stehen. Krystallisierender Sirup.

Tetrabenzoyl-phenylglucosazon [2]) $(C_6H_5 \cdot CO)_4\ C_4H_6O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2 = C_{46}H_{38}O_8N_4$. Mol.-Gewicht 774,34. 1 g fein zerriebenes und sorgfältig getrocknetes reines Phenylglucosazon wird mit einer Lösung von 3,15 g Benzoylchlorid (8 Mol.) und 6,3 g trocknem Chinolin in 15 ccm trockner Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden geschüttelt, bis klare Lösung erfolgt. Die rote Flüssigkeit bleibt noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird zur Entfernung des Chinolins 2 mal mit 5n-Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium kurz getrocknet und mit 220 ccm Petroläther versetzt. Fester, gelber, amorpher Niederschlag. Zur Reinigung wird in Äther gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert, mit Petroläther wieder gefällt und dieselbe Operation wiederholt. Gelbes amorphes Pulver, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Äther, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt er gegen 100° zu sintern, ist gegen 130° geschmolzen und beginnt gegen 140° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen. 0,1268 g Substanz in Acetylentetrachlorid gelöst; Gesamtgewicht 1,3578 g, spez. Gewicht $d^{20}/_4 = 1,550$; Drehung im $^1/_2$-dm-Rohr bei 20° für Auerlicht 0,88° nach links, mithin $[\alpha]^{20}_{Auer} = -12,16°$.

Monomethylphenylglucosazon. [3]) Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 142—144. Viel leichter löslich als Phenylglucosazon.

ζ-Monomethylphenylglucosazon [4]) $C_{18}H_{21}O_3N_4(OCH_3)$. Aus ζ-Monomethylglucose in wenig 50proz. Essigsäure und Phenylhydrazinacetat bei kurzem Erhitzen. Gelbe Nadeln aus wässerigem Alkohol. Schmelzp. 164—165°. $[\alpha]_D = -86,7°$ in Alkohol ($c = 0,5$).

Glucoson [5]) (Bd. II, S. 337). 2 g Glucosazon werden in 18 g heißem Benzaldehyd eingetragen und die Lösung in 200 ccm siedendem Wasser einfließen lassen, dann das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Öl abfiltriert, 2 mal mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Filtrate ausgeäthert, mit Knochenkohle unter Zusatz von $^1/_5$ Vol. Alkohol entfärbt und unter vermindertem Druck konzentriert. Ausbeute 30% der Theorie.

Natriumglucosat (Bd. II, S. 339). Die Hydrolyse ist in wässerigem Alkohol kleiner als in Wasser [6]).

d-Mannose (Bd. II, S. 341).

Vorkommen: In den keimenden Samen der Dattelpalme (Phönyx dactylifera) [7]), der amerikanischen Steinnußpalme (Phytelephas macrocarpa R. et P.) [8]). In einigen Seetangen des Stillen Ozeans [9]).

Bildung: Bei der Hydrolyse des Holzgummis aus Fichte (Picea excelsa) entstehen 6% Mannose [10]). Mannocellulose aus dem Endosperm von Phoenix canariensis Hort liefert 60% Mannose [11]). Das Endospermgewebe der Samen der amerikanischen Steinnußpalme (Phytelephas macrocarpa R. et P.) gibt bei der Hydrolyse 36% Mannose auf lufttrockne Substanz berechnet; auf wasserfreie berechnet: 42,35% [12]).

---

1) James Colquhoun Irvine u. James Patterson Scott, Journ. of the Chem. Soc. **103**, 575—586 [1913].

2) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1134 [1913].

3) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **95**, 1220—1228, [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 799.

4) James Colquhoun Irvine u. James Patterson Scott, Journ. of Chem. Soc. **103**, 564—575 [1913].

5) Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. **40**, 455—457 [1912].

6) Hans Euler u. Beth af Ugglas, Arkiv f. Kemi, Mineral. och. Geol. **3**, 1—14 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1188.

7) Grüss, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 36 [1902]. — Puriewitsch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 210 [1896].

8) E. Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1143, 1404 [1903].

9) J. W. Turrentine, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 431—435 [1912].

10) Klason, Arkiv f. Kemi, Mineral. och. Geol. **3**, Nr. 5, 1 [1908]. — Klason u. Fagerlind, Arkiv f. Kemi, Mineral. och. Geol. **3**, Nr. 6, 1 [1908].

11) E. Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 302 [1900].

12) Formenti, Stazioni sperim. agrarie ital. **35**, 229 [1902].

Bestimmung (Bd. II, S. 342): Die Trennung von Mannose und Glucose mit Phenylhydrazin ist nahezu quantitativ. Als 0,6601 g Mannose und 0,3200 g Glucose in 25 ccm Wasser gelöst mit 0,6 ccm Phenylhydrazin und 2,1 ccm Eisessig versetzt waren, wurde 0,9890 g Mannosephenylhydrazon erhalten (inkl. 0,02 g Korrektur für 50 ccm Lösung und Waschwasser); dies entspricht 0,6593 g Mannose [1]).

d-Mannose fällt quantitativ sogar aus verdünnten Lösungen mit Diphenylmethandimethyldihydrazin. Da d-Glucose, l-Xylose usw. mit dem Reagens sogar nach mehrtägigem Stehen nur eine geringe Trübung zeigen, so kann die Mannose von den übrigen erwähnten Zucker leicht getrennt werden [2]).

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 342): Aus Mannose vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter allerdings nur in geringen Mengen Stärke zu bilden [3]). Eine 10proz. Mannoselösung vermindert die Amylasewirkung um 15% [4]). Das isolierte Kaninchenherz ist ebenso wie der Kaninchendarm imstande, Mannose zu zerstören. Zusatz von Mannose übt einen mächtig anfachenden Einfluß auf die Tätigkeit des in der Tyrodeschen Lösung schlagenden Kaninchenherzens aus [5]). Im künstlich durchbluteten Säugetierherzen (Kaninchen, Hund) wird bei 4stündiger Perfusionsdauer Mannose abgebaut [6]). Ist gegen ein Gemisch von Muskelplasma und Pankreasextrakt indifferent [7]). Wird durch die Leukocyten in d-Milchsäure überführt [8]). Nach Verfütterung von Mannose an Weinbergsschnecken (Helix pomatia) trat im Körper der Tiere Glykogen auf [9]). Übt einen starken Einfluß auf die Darmbewegung von Kaninchen aus. Während des Versuches nimmt die Menge der Mannose ab [10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Als 1 g Mannose in 4,5proz. Schwefelsäure aufgelöst 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt war, zeigte die Lösung vor dem Erhitzen im 1-dm-Rohr $\alpha = 0{,}47^\circ$, nach dem Erhitzen $0{,}49^\circ$ [11]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren ziemlich rasch unter Melanoidinbildung [12]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $10{,}9 \cdot 10^{-13}$ [13]).

Gärung: Die Gärung der Mannose wird unter Zusatz von 2proz. Natriumdihydrophosphatlösung nicht beeinflußt. Unter denselben Bedingungen steigt die Gärungsgeschwindigkeit einer 8proz. Zuckerlösung um etwa 25%. Dies deutet darauf hin, daß die bei der Vergärung der Mannose eintretenden Zwischenreaktionen teilweise andere sind als diejenigen, welche bei der Gärung der Glucose statthaben [14]). Wird zu einem gärenden Gemisch von Hefepreßsaft und Mannose Arseniat in gemessener Menge zugesetzt, so wird die Bildung von Kohlensäure und Äthylalkohol wesentlich beschleunigt. Die Beschleunigung hält noch lange vor, nachdem 1 Äquivalent Kohlensäure entwickelt worden ist. Das Arseniat läßt sich während der Gärung stets in freiem Zustand nachweisen [15]). Von lebender Hefe entfaltet 1 g dieselbe Gärgeschwindigkeit, wie von mit Aceton getöteter Hefe 6 g [16]). Wird durch Rhyzopus Delemar und Rhizopus nigricans vergoren [17]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe vergoren [18]). Wird durch Bacillus bulgaricus in Milchsäure überführt [19]). Unter der

[1]) H. Euler u. A. Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 346 [1911].

[2]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1502 [1910].

[3]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[4]) A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].

[5]) P. Neukirch u. P. Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **148**, 285—294 [1912].

[6]) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 462—469 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1443.

[7]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 347—351 [1912].

[8]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 149—154 [1913].

[9]) H. Erhard u. F. Zieglwallner, Zeitschr. f. Biol. **58**, 541—557 [1912].

[10]) Paul Neukirch u. Peter Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **144**, 555—568 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1477.

[11]) H. Euler u. A. Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 345 [1911].

[12]) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].

[13]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

[14]) Hans Euler u. Gunnar Lundequist, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 97—112 [1911].

[15]) Arthur Harden u. William John Young, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **83**, 451 [1911].

[16]) R. O. Herzog u. O. Saladin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 263—283 [1911].

[17]) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[18]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1483.

[19]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol[1]).

Derivate (Bd. II, S. 343): **d-Mannochloralose**[2]) $C_8H_{11}O_6Cl_3$. Aus Chloral und Mannose (siehe Glucose). Krystallisiert in wenig löslichen Blättchen. Schmelzp. 208°. Färbt sich mit salzsaurer Orcinlösung rot. **Tetraacetylmannochloralose.** Große, weiße Nadeln aus wässerigem Aceton. Schmelzp. 163°. Ziemlich löslich in den organischen Lösungsmitteln. **Tribenzoylmannochloralose.** Krystalle aus Chloroform. Schmelzp. 152°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Mannochloralsäurelacton[3])[4]) $C_8H_7O_6Cl_3$. Entsteht bei der Oxydation von Mannochloralose und nachfolgender Acetylierung der entstehenden Mannochloralsäure. Blättchen. Schmelzp. 242°. 100 ccm Wasser von 17,6° lösen 0,1186 g. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich langsam in Ammoniak zum Ammoniumsalz der Mannochloralsäure, welche aber aus diesem Salz abgeschieden, durch einfaches Trocknen wieder in das Lacton übergeht.

Mannoseanilid[5]) $C_{12}H_{17}O_5N$. Aus 1 Mol. Mannose und 6 Mol. Anilin bei $^1/_2$stündigem Kochen im Methylalkohol. Rechtwinklige Prismen aus Wasser. Schmelzp. 181° unter Zersetzung. Unlöslich in allen Flüssigkeiten, außer siedendem Wasser und Pyridin. Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -178{,}5° \rightarrow -81{,}5$ ($c = 2$ in Pyridin).

Tetramethylmannoseanilid[5]) $C_{12}H_{13}ON(OCH_3)_4$. Aus 1 Mol. Tetramethylmannose in 30proz. alkoholischer Lösung bei 3stündigem Kochen mit 8 Mol. Anilin. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck eingeengt. Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 142—143°. Leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Wird sehr leicht hydrolysiert. Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -87{,}9° \rightarrow -8{,}3°$ ($c = 2{,}161$ in Methylalkohol); $[\alpha]_D^{20} = -95{,}5° \rightarrow -38{,}9°$ ($c = 2{,}031$ in Aceton nur in Gegenwart einer Spur Säure). Die Mutarotation ist sehr empfindlich gegen katalytische Einflüsse[5]).

d-Mannose-o-carboxyanilid[6]) $C_{13}H_{17}O_7N + H_2O$. Aus d-Mannose in 80proz. Alkohol und Anthranilsäure. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 126°; $[\alpha]_D^{20} = -29{,}4°$. Enddrehung $-21{,}1°$ ($c = 2{,}041$ in Methylalkohol).

Naphtholbenzylamin-d-mannose[7]) $C_{17}H_{13}ON : C_6H_{12}O_5$. 2,5 g rechtsdrehendes β-Naphtholbenzylamin ($[\alpha]_D = +58{,}90°$) werden bei gelinder Wärme in Alkohol gelöst und zu der Lösung eine Lösung von 1,80 g d-Mannose in schwach verdünntem Alkohol gegeben. Nach kurzem Stehen beginnt die strohgelbe Lösung zu krystallisieren. Nach 12 Stunden hat sich eine kompakte Krystallmasse abgeschieden. Ausbeute quantitativ. Die Reinigung geschieht durch Waschen mit Benzin und Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol. Weiße Nadeln. Schmelzp. 207—208° unter Zersetzung.

d-Mannose-diphenylmethan-dimethyldihydrazon[8]) $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_{12}O_5]_2$. Mol.-Gewicht 420,36. Enthält 9,65% N. Aus den Komponenten in wässerig-essigsaurer oder wässerig-alkoholischer Lösung. Feines, spezifisch leichtes Pulver. Schmelzp. 179°. Kann durch Lösen in wenig Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden.

d-Mannose-diphenylmethan-diäthyldihydrazon[9]) $CH_2[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C_6H_{12}O_5]_2$. Mol.-Gewicht 448,36. Enthält 9,21% N. Schmelzp. 183°. Entsteht unter denselben Bedingungen und zeigt dieselben Löslichkeiten wie die Methylverbindung.

d-Gulose (Bd. II, S. 346).

Bildung: Vielleicht entsteht nach Eingabe von Glucuronsäure an Kaninchen neben unveränderter Glucuronsäure[10]).

---

[1]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

[2]) Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 466—502 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 732.

[3]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 487—489 [1909].

[4]) Hanriot, Bull. de la Soc. chim. [4] **5**, 819—826 [1909].

[5]) James Colquhoun Irvine u. David Mc. Nicoll, Journ. Chem. Soc. **97**, 1449—1456 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 793.

[6]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **99**, 161—168 [1911].

[7]) Mario Betti, Gazz. chim. ital. **42**, I, 288—294 [1912].

[8]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1502 [1910].

[9]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1505 [1910].

[10]) Cesare Paderi, Arch. di Farmacol. sperim. **11**, 29—50 [1911].

d-Galaktose (Bd. II, S. 349).

Vorkommen: In der Efflorescenz von Efeubeeren, als nach einem ungewöhnlich und anhaltend warmem Herbst plötzlich ein starker einmaliger Nachtfrost einsetzte [1]).

In den keimenden Samen der Dattelpalme (Phönyx dactylifera) [2]), im Holzauszug der Stieleiche (Quercus pedunculata Ehrh.) und der Traubeneiche (Quercus sessiliflora Salisb.) [3]). In fast allen Laminariaceen [4]).

Bildung: Aus dem Lecithinpräparat der Roggenkörner (Secale cereale L.), von Weizen (Triticum sativum Lmk.) ist bei der Säurehydrolyse Galaktose abspaltbar [5]). Bei der Hydrolyse des Phosphatids Carnaubon [6]). Entsteht in kleinen Mengen bei der Hydrolyse des Holzgummis aus Fichte (Picea excelsa) [7]). Bei der Hydrolyse des Solanins [8]).

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 350): Wird beim Aufbau der Erbsenkeime nicht verwertet [9]). Aus Galaktose vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter allerdings nur in geringen Mengen Stärke zu bilden [10]). Eine 20 proz. Lösung von Galaktose vermindert die Amylasenwirkung um $^1/_3$ [11]). Ist gegen ein Gemisch von Muskelplasma und Pankreasextrakt indifferent [12]). Wird durch die Leukocyten in d-Milchsäure überführt [13]). Die Zersetzung von subcutan eingeführter Galaktose steigt bei Muskeltätigkeit erheblich (etwa um 20%) gegenüber der Ruhe [14]). Die Zersetzung von subcutan injizierter Galaktose ist in Versuchen an Kaninchen bei künstlicher Überhitzung gegenüber der Norm erhöht [15]). Übt keinen Einfluß auf die Darmbewegung von Kaninchen aus; die Menge der Galaktose nimmt doch während des Versuches ab [16]). Zusatz von Galaktose verlangsamt stets die Verdauung von Casein mit Pepsinsalzsäure. Diese Verlangsamung ist der zugefügten Galaktosemenge proportional [17]). Das isolierte Kaninchenherz ist ebenso wie der Kaninchendarm imstande, Galaktose zu zerstören. Zusatz von Galaktose übt einen mächtig anfachenden Einfluß auf die Tätigkeit des in der Tyrodeschen Lösung schlagenden Kaninchenherzens aus [18]). Im künstlich durchbluteten Säugetierherzen (Kaninchen, Hund) wird bei 4stündiger Perfusionsdauer Galaktose abgebaut [19]). Hunde und Kaninchen, welchen man Galaktose verfütterte, schieden keine Schleimsäure im Harn aus [20]). Ist ebenfalls Glykogenbildner, wenn auch in geringerem Maße als die übrigen Zuckerarten [21]). Nach Verfütterung von Galaktose an Weinbergsschnecken (Helix pomatia) trat im Körper der Tiere Glykogen auf [22]). Nach intravenöser Injektion von Galaktose an Kaninchen war kein Glykogenansatz in der Leber zu beobachten [23]).

---

[1]) Edmund O. von Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3611 [1910].

[2]) Grüss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 36 [1902].

[3]) Jedlicka, Collegium **1909**, 113.

[4]) J. W. Turrentine, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 431—435 [1912].

[5]) Winterstein u. Hiestand, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 496 [1906]. — E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 338 [1908].

[6]) Edward K. Dunham u. C. A. Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 302—315 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 845.

[7]) Klason, Arkiv f. Kemi, Mineral. och. Geol. **3**, Nr. 5, 1 [1908]. — Klason u. Fagerlind, **3**, Nr. 6, 1 [1908].

[8]) Giuseppe Oddo u. Marcello Cesaris, Gazz. chim. ital. **41**, I, 490—534 [1911].

[9]) W. Zaleski u. N. Tutorski, Biochem. Zeitschr. **43**, 7—9 [1912].

[10]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[11]) A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].

[12]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 347—351 [1912].

[13]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 149—154 [1913].

[14]) Hohlweg, Zeitschr. f. Biol. **55**, 396—408 [1910].

[15]) H. Hohlweg u. F. Voit, Zeitschr. f. Biol. **51**, 491—510 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 567.

[16]) Paul Neukirch u. Peter Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **144**, 555—568 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1478.

[17]) N. E. Goldthwaite, Journ. of Biol. Chemistry **7**, 69—81 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1273.

[18]) Paul Neukirch u. Peter Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **148**, 285—294 [1912].

[19]) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 462—469 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1443.

[20]) William C. Rose, Journ. of Biol. Chemistry **10**, 123—138 [1911].

[21]) Hans Murschhauser, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 255 [1911].

[22]) H. Erhard u. F. Zieglwallner, Zeitschr. f. Biol. **58**, 541—557 [1912].

[23]) Kuniomi Ishimori, Biochem. Zeitschr. **48**, 332—346 [1913].

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 350): Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $5{,}3 \cdot 10^{-13}$ [1]). Dispersionskoeffizient der Drehung v/r in Wasser = 2,50 [2]). Die Lösung in Pyridin, worin die Galaktose ziemlich wenig löslich ist, zeigt eine größere Mutarotation als die wässerige Lösung. Die Drehungsänderung geht in beiden Fällen von rechts nach links. Dispersionskoeffizient in Pyridin = 2,45. Die Lösung in Ameisensäure, worin die Galaktose ziemlich wenig löslich ist, dreht stets nach rechts. Die Mutarotation geht von links nach rechts. Dispersionskoeffizient v/r = 2,47 [2]). Liefert mit 8fach Normalnatronlauge sehr viel d,l-Milchsäure und d,l-1, 3-Dioxybuttersäure und 4 optisch-aktive C_6-Saccharinsäuren, nämlich α- und β-d-Isosaccharin, β-d-Galaktometasaccharin, und α-d-Galaktometasaccharin (aber kein l-Threo- und d-Erythro-1, 4-dioxyvalerolacton). Das β-d-Galaktometasaccharin ist mit dem Parasaccharin von Kiliani identisch [3]). Wird mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zu mehr als 80% in Ameisensäure überführt. Daneben entstehen kleine Mengen Kohlensäure, Glykolsäure und α-Oxymethyl-d-lyxonsäure. Bei der Oxydation mit 14 Mol. Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferro- oder Ferrisulfat entstehen wechselnde Mengen Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure [4]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren ziemlich rasch unter Melanoidinbildung [5]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 0,635 [6]).

Gärung (Bd. II, S. 351): Läßt man Reinkulturen von Saccharomyces Carlsberg I. auf Galaktose einwirken, so erfolgt keine Gärung. Kultiviert man aber die Hefe in einem Medium, welches Galaktose enthält, so erlangt sie die Fähigkeit Galaktose zu vergären. Auch durch den aus dieser Hefe gewonnenen Saft wird Galaktose vergoren. Mit Phosphat reagiert die gärende Mischung von Hefesaft und Galaktose ebenso wie eine Mischung von Hefesaft und Glucose. Dabei wird die Gärung beschleunigt und es wird eine dem zugefügten Phosphat äquivalente besondere Menge Kohlensäure entwickelt. Dabei verwandelt sich das Phosphat in eine organische durch Magnesiumcitrat nicht fällbare Verbindung. Durch geringe Mengen Natriumarsenat wird die Vergärung von Galaktose durch Hefesaft ebenfalls beschleunigt [7]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe nicht vergoren [8]). Wird von Rhizopus Delemar und vielleicht von Rhizopus nigricans vergoren [9]). Wird durch Rhizopus chinensis in Milchsäure überführt [10]). Wird durch Bacillus bulgaricus in Milchsäure umgewandelt [11]). Typhusbacillus verhält sich in Gegenwart von Galaktose ebenso unregelmäßig, wie in Gegenwart von Traubenzucker. Versuche mit Typhus A und B, sowie mit Enteritis Gärtner ergaben ähnliche Resultate [12]). Unter der Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol [13]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen vergoren [14]).

Derivate: d-Galaktosepentaacetat (Bd. II, S. 352) $C_{16}H_{22}O_{11}$. Entsteht aus Acetochlorgalaktose (1 g) bei der Einwirkung von Silberacetat (0,5 g) in Eisessig (10 ccm) nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade [15]).

β-Acetobromgalaktose [16]) (Bd. II, S. 353). Bequeme Darstellung nach dem bei β-Acetobromglucose bzw. β-Acetojodglucose beschriebenen Verfahren.

---

[1]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

[2]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.

[3]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 52 [1910].

[4]) H. A. Spoehr, Amer. Chem. Journ. **43**, 227—254 [1910].

[5]) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].

[6]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

[7]) Arthur Harden u. Roland V. Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 645—649 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1491.

[8]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912].

[9]) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[10]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[11]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

[12]) Fritz Ditthorn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **67**, 497—509 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1125.

[13]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

[14]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

[15]) Zd. H. Skraup u. R. Kremann, Sitzungsberichte d. Wiener Akad. **110**, Abt. IIb, 293 [1901].

[16]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2534 [1910].

β-Galaktochloralose (Bd. II, S. 354). 100 ccm der gesättigten wässerigen Lösung enthalten bei 17,5° 0,285 g [1]).

Dechlorgalaktochloralose [2]) $C_8H_{12}O_6Cl_2$. Aus Galaktochloralose und methylalkoholischem Ammoniak. Krystallisiert man das Rohprodukt zunächst aus Alkohol + Äther und dann aus Wasser um, so zeigt es den Schmelzp. 96°, der sofort auf 133° steigt, wenn die Verbindung aus Chloroform umkrystallisiert wird, ohne durch weitere Krystallisationen aus Wasser, Äther oder Alkohol auf 96° zu sinken. Wird durch Salzsäure in Galaktose und Dichloraldehyd, durch Salpetersäure gleichfalls in Galaktose, die teilweise zu Schleimsäure oxydiert wird, gespalten. Löslich in Wasser von 15° zu 7,505%; $[\alpha]_D = -29° 20'$ [3]).

Dechlorgalaktochloralosedibenzoat [2]) $C_8H_{10}O_4Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp. 116°.

α-Galaktochloralsäure [4]) $C_7H_7O_6Cl_3$. Entsteht bei der Oxydation von α-Galaktochloralose mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oder mittels Salpetersäure. Spez. Gewicht 1,2. Scheint ein Gemisch des Acetats und Lactons zu sein. Monokline Krystalle 1,500 : 1 : 2,628, $\gamma = 83°$.

β-Galaktochloralsäure [4]) [5]) $C_7H_7O_6Cl_3$. Wasserfreie, orthorhombische Krystalle 1,319 : 1 : 0,825. Schmelzp. 307°. Schwerer löslich als die β-Glucochloralsäure. Bei der Acetylierung entsteht das Lacton $C_7H_5O_5Cl_3$. Wasserfreie Krystalle. Schmelzp. 130°. Das Natriumsalz ist löslich.

Galaktoseanilid [6]) (Bd. II, S. 354). Aus 1 Mol. Galaktose beim Auflösen zu 6proz. Lösung in 90proz. Alkohol durch Kochen in Gegenwart von 5 Mol. Anilin. Man engt die Flüssigkeit auf die Hälfte ein und fällt mit Äther. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 151° unter Zersetzung. Wenig löslich. . Die Mutarotation ist $[\alpha]_D^{20} = -86{,}9° \rightarrow -6{,}88°$ ($c = 2{,}325$ in 90proz. Alkohol); $[\alpha]_D^{20} = -76{,}9° \rightarrow -31{,}60°$ ($c = 0{,}507$ in Methylalkohol).

Galaktose-o-carboxyanilid [7]) $C_{13}H_{17}O_7N$. Aus 10 g Galaktose, in 200 ccm siedendem 80proz. Alkohol gelöst und 15 g Anthranilsäure beim Stehen in der Kälte; nach dem Konstantwerden der Drehung entfernt man den Alkohol unter vermindertem Druck. Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus der konzentrierten wässerigen Lösung. $[\alpha]_D^{20} = -17{,}3°$, Enddrehung +4,3° (c = 1,158 in Alkohol). Wenig beständig, zersetzt sich schon beim Umkrystallisieren. **Bariumverbindung** $(C_{13}H_{16}O_7N)_2Ba$. Aus verdünntem Alkohol mit Alkohol gefällt.

Naphtholbenzylamin-d-galaktose [8]) $C_{17}H_{13}ON : C_6H_{12}O_5$. 1,80 g Galaktose werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Alkohol auf 150 ccm verdünnt. Man löst in der Flüssigkeit 2,5 g β-Naphtholbenzylamin bei gelinder Wärme auf, kühlt ab und läßt 2 Tage stehen. Kleine Krystalle. Schmelzp. 205—206°. Unlöslich in Wasser, Benzin, Äther, Ligroin, wenig löslich in Methyl, Äthyl und Amylalkohol. Kleine, glänzende Prismen aus viel siedendem Alkohol. Schmelzp. 206° unter Zersetzung.

d-Galaktose-diphenylmethan-dimethyldihydrazon [9]) $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_{12}O_5]_2$. Mol.-Gewicht 420,36. Enthält 9,65% N. Aus den Komponenten in wässerig-essigsaurer oder wässerig-alkoholischer Lösung. Feines, spezifisch leichtes Pulver. Schmelzp. 185°. Kann durch Lösen in wenig Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden.

---

1) Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 466—502 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 732.

2) M. Hanriot u. A. Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1596—1599 [1911].

3) M. Hanriot u. A. Kling, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **11**, 207—212 [1912].

4) M. Hanriot, Bull. de la Soc. chim. [4] **5**, 819—826 [1909].

5) M. Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 487—489 [1909].

6) James Colquhoun Irvine u. David Mc. Nicoll, Journ. Chem. Soc. **97**, 1449—1456 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 793.

7) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **99**, 161—168 [1911].

8) Mario Betti, Gazz. chim. ital. **42**, I, 288—294 [1912].

9) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1502 [1910].

d-Allose[1]) (Bd. II, S. 359).

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6 .$$

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

Bildung: Entsteht bei der Reduktion von d-Allonsäurelacton mit Natriumamalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Zucker ist nur als nichtkrystallisierender Sirup erhalten worden. Liefert dasselbe Osazon wie die d-Altrose.

Derivate: **d-Allose-p-bromphenylhydrazon** $C_{12}H_{17}O_5N_2Br$. Mol.-Gewicht 349,08. Seidenglänzende Blättchen aus heißem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, besonders beim Erwärmen. Sintert gegen 143° und schmilzt bei 145—147° (korr.). 0,1125 g in 5 ccm Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 4,0263 g, spez. Gewicht 0,8014 g; $[\alpha]_D^{20°} = -6,7°$.

d-Altrose.[2])

Mol.-Gewicht: 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6 .$$

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

Bildung: Entsteht bei der Reduktion des d-Altronsäurelactons mit Natriumamalgam.

Derivate: **d-Altrose-benzylphenylhydrazon** $C_{19}H_{24}O_5N_2$. Mol.-Gewicht 360,21. Enthält 7,78% Stickstoff. Gelblich glänzende Blättchen aus Alkohol oder aus heißem Wasser. Sintert gegen 145° und schmilzt bei 148—150° (korr.). 0,05 g in 5 ccm abs. Alkohol gelöst, drehen im 1-dm-Rohr Natriumlicht 0,13° nach rechts.

d-Altrose-phenylosazon $C_{18}H_{24}O_4N_4$. Mol.-Gewicht 360,23. Enthält 15,65% N. Lange, dünne, verfilzte gelbe Nadeln oder zu Sternchen gruppierte Plättchen aus heißem Wasser oder 50 proz. heißem Alkohol. Sintert gegen 175° und schmilzt gegen 183—185° (korr.) unter Aufschäumen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei den übrigen Hexosazonen. 0,1004 g Substanz in 10 ccm Pyridin dreht im 1-cm-Rohr bei Natriumlicht 0,75° nach links.

B. Ketosen.

d-Fructose (Bd. II, S. 359).

Vorkommen: In einigen Seetangen des Stillen Ozeans[3]). Vielleicht in den Früchten von Cycas revoluta Thunb.[4]). In dem Rhyzom der Quecke (Agropyrum repens Beauv.; Triticum repens L.[5]).

[1]) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3147 [1910].
[2]) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3143 [1910].
[3]) J. W. Turrentine, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **4**, 431—435 [1912].
[4]) Peckolt, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **25**, 256 [1887]; Apoth.-Ztg. **32**, 711 [1894].
[5]) H. Müller, Archiv d. Pharmazie **202**, 500 [1873].

Im Fruchtfleisch der Mocayafrüchte der Macasubapalme (Acronomia sclerocarpa Mart., Cocos aculeata Jacq.)[1] 7,8%
Im Fruchtfleisch von Anona squamosa L.[2] 3,6%
„ „ „ Anona muricata L.[2] 0,04%
„ „ „ Anona reticulata L.[2] 4,22%
„ „ „ Advogado (Persea gratissima Gaertn., Laurus persea L.)[2] . 0,46%
In den Früchten des Tamarindenbaumes (Tamarindus indica L.)[2] 2,51%
In den Früchten von Lantium domesticum Sack.[2] 2,5%
In der Frucht von Phyllanthus distichus[2] 1%
Im Fruchtfleisch der süßen Varietät von Mangifera indica L.[2] 1,98%
Im Fruchtfleisch von Spondios Mangifera Willd.[2] 1,84%
In Cap-Stachelbeere[3] 3,13%
Im Fruchtfleisch von Nephelium lappaceum L.[2] 1,25%
In der Frucht von Duris Zibethinus L.[2] 2,2%
Im Fruchtfleisch von Garcinia Mangostana L.[2] 1,2%
Im Fruchtfleisch von Flacourtia sapida Roxb.[2] 0,7%
In der Frucht von Psidium Guayana L.[2] 0,5%
Im Fruchtfleisch von Eugenia javanica Lam.[2] 3,2%
In der Frucht von Aralia hispida Vent.[4] (Trockensubstanz) 41,7%
Tomate (Lycopersicum esculentum Mill.)[5] 1,12%
In der Frucht von Averrhoa Carambola L.[2] 3,7%
Im Spargelsaft (100 ccm)[6] . . . . . 1,55 g
In den Gallen der Blätter von Rhododendrum ferrugineum L. erzeugt durch Exobasidium Vaccinii Woron.[7] 4,46%

Unter 23 untersuchten pathologischen Körperflüssigkeiten fanden sich in 4 Fällen 0,27—0,77 g d-Fructose[8].

Bildung: Das aus Sapindus utilis darstellbare Saponin liefert bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure d-Fructose, neben l-Arabinose und Rhamnose. Roßkastaniensaponin liefert neben einem Sapogenin d-Fructose neben d-Glucose und l-Arabinose[9].

Darstellung: Isolierung aus Harn: Man fällt den Harn mit konzentriertem neutralem Bleiacetat unter Vermeidung eines großen Überschusses, entfernt aus dem Filtrat den Schwefelwasserstoff und konzentriert das Filtrat unter stark vermindertem Druck unter Zuleitung von Wasserstoff. Der erhaltene Sirup wird mehrmals mit warmem Alkohol ausgezogen, die Auszüge nach mehrstündigem Stehen filtriert, der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und die Fructosecalciumverbindung durch Zugabe von frisch bereitetem Kalkhydrat dargestellt[10].

Nachweis (Bd. II, S. 360): Die Proben von Seliwanow und Borchhardt sind nicht absolut und bilden für die Lävuloglucosurie kein Kriterium[11]. Die Seliwanowsche Probe charakterisiert nicht sicher die Fructose in Gegenwart von anderen Zuckerarten[12]. Weiteres über Nachweis von Fructose[13] [14]. Bei der Ausführung der Seliwanowschen Reaktion muß man in Gegenwart von Glucose folgende Bedingungen erfüllen: Die vorhandene Glucose

---

[1] C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911. S. 74.
[2] Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897].
[3] W. King, Chem. News **102**, 320 [1911].
[4] J. M. Gilchrist, Chem. News **99**, 211 [1909].
[5] Snyder, United States Experim. Station Rec. **11**, 843 [1900].
[6] J. L. Wichers u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 113—116 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1063.
[7] Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **34**, 311—319 [1913].
[8] Otto Sittig, Biochem. Zeitschr. **21**, 14—34 [1909].
[9] E. Winterstein u. H. Blau, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 410—442 [1911].
[10] Oskar Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 93—130 [1911].
[11] W. Oechsner de Coninck, Bull. de la Soc. chim. [4] **5**, 569 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 2021.
[12] J. Pieraerts, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **5**, 248—250 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1270.
[13] Hans Malfatti, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 544—546 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1046.
[14] Wilhelm Voit, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 122—133 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 224.

darf nicht über 2% sein, die Salzsäure darf nicht über 12,5 prozentig sein, und das Erhitzen darf nicht länger als 20—30 Sekunden dauern. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so tritt ein Übergang von Glucose in Fructose ein, und so geben auch reine Glucoselösungen eine positive Seliwanowsche Reaktion[1]).

Nachweis im Harn: 2 Teile Harn werden mit 1 Teil 36 proz. Salzsäure versetzt, ohne Zusatz von Resorcin zum Sieden erhitzt und die Lösung durch 20 Sekunden im Kochen erhalten. Von der Flüssigkeit wird etwa die Hälfte in ein Reagensglas gegossen, zum anderen Teil wird eine kleine Messerspitze Resorcin zugesetzt und nun beide Teile gleichzeitig für einen Moment aufgekocht. Die mit Resorcin versetzte Lösung nimmt in Gegenwart von Fructose eine charakteristische Rotfärbung an mit nachfolgender Bildung eines Niederschlages. Dieser Niederschlag muß in Alkohol leicht löslich sein[2]). Die Trennung von Fructose und Glucose kann in manchen Fällen durch Ausfällung der Glucose mit Benzidin ausgeführt werden. Die aus dem Filtrat erhaltene Fructose enthält nur geringe Beimengungen von Glucose[2]). Trennung von Glucose und Fructose mittels β-Naphtholbenzylamin[3]). Man läßt die lauwarme Lösung der beiden Zucker in Wasser + Alkohol mit einer lauwarmen Lösung von β-Naphtholbenzylamin 24 Stunden stehen. Jetzt dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein, verreibt die Krystallmasse mit wenig Wasser, saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Das Filtrat enthält nur Fructose, während die Glucose als Naphtholbenzylamin-d-glucose quantitativ ausfällt.

Nachweis in Gegenwart von Glucose nach Jolles: 1 ccm des 10fach verdünnten Harnes versetzt man mit 8—10 Tropfen 20 proz. alkoholischer Diphenylaminlösung und 1 ccm konz. Salzsäure und erhitzt etwa 50 Sekunden. Rotfärbung und Trübung zeigen Fructose an. Es gelingt so, 0,1% Fructose neben 4—5% Glucose nachzuweisen[4]).

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 362): Die Zellen der Blattstiele und Blattränder der Zuckerrübe absorbieren vorzugsweise die Fructose bei der Bildung von Cellulosegewebe, wenn sie ständig mit Glucose und Fructose zusammengebracht werden. Wenn die Vermehrung des eigenen Gewebes, also das eigene Wachstum, in Frage kommt, ziehen Oberhefe, Gerste und Bohnenkeimlinge sowie aerobe Pilze ebenfalls die Fructose vor[5]). Entstärkte Blätter von Beta vermögen Fructose aus den Lösungen aufzunehmen und daraus Stärke zu bilden[6]). Wird beim Aufbau der Erbsenkeime ebensogut wie Glucose verwertet[7]). Schützt die Invertase vor der schädigenden Wirkung des Alkohols und der Säuren[8]). Ist ohne Einfluß auf die zuckerbildende Kraft der Amylase[9]). Hefenauszug und das entsprechende Enzym aus Aspergillus niger synthetisiert in Gegenwart von Phosphaten Glucosephosphorsäureester, und zwar bis zum völligen Verschwinden der Phosphationen. Dabei wird dasselbe Produkt, wie aus Glucose, gebildet[10]). Wird durch die Leukocyten in d-Milchsäure überführt[11]). Glykogenfreie Hundelebern erzeugen bei der Durchströmung mit Rinderblut, dem Fructose zugesetzt war, d-Milchsäure[12]). Zeigt unter dem Einfluß eines Gemisches von Muskelplasma und Pankreasextrakt eine Verminderung des Reduktionsvermögens. Durch Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure wird dasselbe wieder hergestellt[13]). Nach intravenöser Injektion von Fructose an Kaninchen tritt eine Vermehrung des Leberglykogens auf, die demjenigen nach Glucoseinjektion gleichkommt[14]). Das Muskelglykogen ist nicht vermehrt[14]). Übt gar keinen Einfluß auf die Darmbewegung von Kaninchen aus[15]). Das isolierte Kaninchen-

---

1) Harry Koenigsfeld, Biochem. Zeitschr. **38**, 310—320 [1912].

2) Oskar Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 93—130 [1911].

3) Mario Betti, Gazz. chim. ital. **42**, I, 288—294 [1912].

4) Adolf Jolles, Pharmaz. Zentralhalle **53**, 1089—1091 [1912]; Apotheker-Ztg. **27**, 758—759 [1912]; Pharmaz. Post **45**, 785—786 [1912]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **81**, 203—206 [1912].

5) L. Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 775—777 [1911].

6) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

7) W. Zaleski u. N. Tutorski, Biochem. Zeitschr. **43**, 7—9 [1912].

8) C. S. Hudson u. H. S. Paine, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 985—989 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 968.

9) A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].

10) Hans Euler u. Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 15—28 [1911].

11) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **14**, 149—154 [1913].

12) Siegfried Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **45**, 30—44 [1912].

13) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 347—351 [1912].

14) Kuniomi Ishimori, Biochem. Zeitschr. **48**, 332—346 [1913].

15) Paul Neukirch u. Peter Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **144**, 555—568 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1477.

herz ist ebensowenig wie der Kaninchendarm imstande Fructose zu zerstören. Zusatz von Fructose übt keinen anfachenden Einfluß auf die Tätigkeit des in der Tyrodeschen Lösung schlagenden Kaninchenherzens aus[1]). Wird im künstlich durchbluteten Kaninchenherzen nicht verändert, wird aber bei 4stündiger Perfusionsdauer im Hundeherzen abgebaut[2]). Als Hunden je 50 g resp. 53 g Fructose verfüttert waren, zeigte sich ein deutliches Ansteigen der Linksdrehung des Blutserums bzw. Plasmas, ein Hinweis dafür, daß Fructose als solche zur Resorption gelangt ist, und zwar in erheblichen Mengen. Auffallend ist in dem zweiten Versuch der nachträgliche starke Abfall der Linksdrehung. Vielleicht hat eine Umwandlung der Fructose zu d-Glucose stattgefunden[3]). Nach Eingabe von Fructose per os an Menschen sind die Umsatzsteigerungen noch größer als bei Glucose[4]). Über die Versuche über Zufuhr von Fructose und Alkohol siehe bei Glucose[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 362): α-Fructose $[\alpha]_D^0 = +1{,}7°$ (berechnet)[5]). Spez. Drehung[6]). $[\alpha]_D^{15} = -96{,}00°$; $[\alpha]_D^{20} = -93{,}5°$[7]). Die meisten anorganischen Säuren bewirken eine Zunahme der spezifischen Drehung der Fructose, die mit dem Gehalt an Säure steigt. Oxalsäure bewirkt eine Zunahme, Gegenwart von Essigsäure eine schwache Abnahme der Drehung. Alkalien bewirken eine mit der Zeit wachsende Depression der Drehung, die auf die tiefgreifende Umwandlung des Zuckers zurückzuführen ist. Schwach basische Körper sind auf die Rotation fast ohne Einfluß. Anorganische Salze wirken auf die Drehung der Fructose teils im Sinne einer Zunahme, teils im Sinne einer Abnahme. Alkohole verursachen im allgemeinen eine starke Verminderung der Drehung, die dem Gehalte an Alkohol proportional ist. Aceton drückt die Rotation der Fructose stark herab. Die Abnahme ist dem Gehalt an Aceton proportional; die Abnahme läßt sich durch die Formel $\alpha_D = -(9{,}112 - 0{,}0374\,p)$ ausdrücken[8]). Bleiessig beeinflußt das Drehungsvermögen der Fructose bedeutend, und zwar im Sinne einer Abnahme der bestehenden Linksdrehung[9]). Der Dispersionskoeffizient der Drehung in wässeriger Lösung ist v/r etwa 2,17[10]). Die Konzentration übt auf die geringe Mutarotation einen starken Einfluß aus. Die Lösung in Pyridin dreht nach links und ist durch eine außerordentlich große Mutarotation ausgezeichnet. Die Anfangsdrehung ist etwa 5 mal so groß, wie die konstante Enddrehung $[\alpha] = -25°$ für rotes Licht. Die Änderung der Drehungsrichtung erfolgt wie in wässeriger Lösung von links nach rechts. Dispersionskoeffizient v/r in Pyridin = 2,44. Die Drehungen der Lösungen in Ameisensäure (99,8%), worin die Fructose leicht löslich ist, sind negativ. Die Fructose zeigt hier die Erscheinung eines Minimums. Dispersionskoeffizient in Ameisensäure $v/r = 2{,}34$[10]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $8{,}8 \cdot 10^{-13}$[11]). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3739 Cal.[12]). Fructose wird in wässeriger Lösung schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zersetzt. Je höher die Temperatur und je länger die Dauer des Erhitzens ist, um so stärker erfolgt die Zersetzung, erkennbar an dem Fallen des Drehungsvermögens und Verringerung der Reduktionsfähigkeit. Verminderung des Druckes schützt die Fructose vor Zersetzung; weniger konzentrierte Lösungen sind beim Erwärmen beständiger als konzentriertere. Die beim Erwärmen entstehenden Produkte sind wahrscheinlich optisch-inaktiv und besitzen keine oder nur eine schwache Reduktionsfähigkeit. Milchsäure und Essigsäure schützen die Fructose vor Zersetzung[13]). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig sehr geringe, aber etwas größere Mengen Furfurol, als unter denselben Bedingungen aus Glucose entstehen[14]). Der

[1]) Paul Neukirch u. Peter Rona, Archiv f. d. ges. Physiol. **148**, 285—294 [1912].
[2]) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 462—469 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1443.
[3]) Emil Abderhalden u. Paul Kawohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 14 [1910].
[4]) O. Tögel, E. Brezina u. A. Durig, Biochem. Zeitschr. **50**, 296—345 [1913].
[5]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 655—664 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.
[6]) B. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 360—361.
[7]) C. F. Muttelet, Annales des Falsifications **6**, 138 [1913].
[8]) Neumann Wender, Biochem. Zeitschr. **30**, 357—373 [1911].
[9]) Oskar Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 93—130 [1911].
[10]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.
[11]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].
[12]) Albert G. Emery u. Francis G. Benedict, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 301—307 [1911].
[13]) J. E. Duschsky, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 581—608.
[14]) Oskar Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 93—130 [1911].

Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 0,497[1]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht in Fructoselösungen Ozonbildung auf[2]). Bei der Einwirkung der ultravioletten Strahlen entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Formaldehyd[3]). Die Zersetzung der 10proz. Fructoselösung bei 10stündiger Einwirkung einer 110-Volt-Lampe in 2 cm Entfernung bei 80—90° bezogen auf 100 Vol. brennbarer Gase waren: 83 Vol. Kohlenoxyd, 8 Vol. Methan, 9 Vol. Wasserstoff, 15 Vol. Kohlensäure[4]). Mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung entstehen Kohlensäure, Glykolsäure, α-Oxymethyl-d-arabonsäure und als Hauptprodukt 48.3—65,3% der theoretisch möglichen Menge Ameisensäure. Bei der Oxydation mit 14 Mol. Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferro- oder Ferrisulfat entstehen wechselnde Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure[5]). Gibt bei energischer Oxydation mittels Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak beträchtliche Mengen Harnstoff[6]).

Werden 10 g Fructose in 25 g Wasser und 5 g Alkohol gelöst und mit 1 g Palladium und 84 Atmosphären Wasserstoff der Hydrierung während 3 Stunden bei 108—109° unterworfen, so erstarrt die eingedampfte Flüssigkeit und die erhaltenen Krystalle sind d-Mannit. Trotz eines längeren (11 Stunden) Erwärmens auf 114° geht die Reaktion nicht zu Ende und die Lösung reduziert, wenn auch schwach, die Fehlingsche Lösung. Nimmt man statt Palladium reduziertes Nickel, so entsteht ebenfalls Mannit, nur muß man die Temperatur auf 130—135° halten. Die Reaktion ist auch in diesem Falle unvollständig[7]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren ziemlich rasch unter Melanoidinbildung[8]). Liefert mit β-Naphtholbenzylamin kein krystallisiertes Produkt[9]).

Gärung: Von lebender Hefe entfalten 0,82 g dieselbe Gärgeschwindigkeit wie von mit Aceton getöteter Hefe 4,6 g. Lebende Hefe vergärt Fructose langsamer, getötete schneller als d-Glucose[10]). Läßt man auf Fructose bei Gegenwart von nur ganz wenig Phosphat und Hefeextrakt oder Zynin einwirken, so erfolgt nur eine schwache Gärung. Werden dem Gemisch jetzt geringe Mengen Natriumphosphat zugesetzt, so wird die Gärung ganz außerordentlich gesteigert[11]). Wird in Gegenwart von Arseniat in ähnlicher Weise durch Hefepreßsaft angegriffen wie Glucose oder Mannose. Fructose wird dabei viel rascher vergoren, und die optimale Konzentration des Arseniats ist bei diesem Zucker größer[12]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe vergoren[13]). Wird durch Rhizopus Delemar und Rhizopus nigricans vergoren[14]). Wird durch Rhizopus chinensis in Milchsäure übergeführt[15]). Wird durch Bacillus bulgaricus in Milchsäure verwandelt[16]). Bacillus lactis aerogenes bildet dieselben Produkte wie aus Glucose[17]). Unter der Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und von Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol[18]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen stark vergoren[19]).

---

[1]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

[2]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 285 [1910].

[3]) Henri Bierry, Victor Henri u. Albert Rane, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 316—318 [1910].

[4]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 395—397 [1910].

[5]) H. A. Spoehr, Amer. Chem. Journ. **43**, 227—254 [1910].

[6]) R. Fosse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1448—1450 [1912].

[7]) Wl. Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3225 [1912].

[8]) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].

[9]) Mario Betti, Gazz. chim. ital. **42**, I, 288—294 [1912].

[10]) R. O. Herzog u. O. Saladin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 263—283 [1911].

[11]) Arthur Harden u. William John Young, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 321—330 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1075.

[12]) Arthur Harden u. William John Young, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **83**, 451 [1911].

[13]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1483.

[14]) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[15]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[16]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

[17]) G. S. Walpole, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **83**, 272—286 [1911].

[18]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84** 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

[19]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

Derivate: d-Fructosephosphorsäure.[1]) 2 g Fructosesirup werden mit 1 g Metaphosphorsäureäthylester unter Kühlung behandelt. Die Aufarbeitung geschieht, wie bei Dioxyacetonphosphorsäure beschrieben. **Fructosephosphorsaures Barium** $C_6H_{11}O_9PBa + H_2O$. Glänzende Blättchen. Das Salz reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat liefert ein Osazon, das in feinen, haardünnen Nadeln sehr voluminös ausfällt. Schmelzpunkt des Osazons 158°.

d-Fructosediphosphorsäure.[1]) Entsteht bei der Behandlung von 2 g Fructose unter den bei d-Fructosephosphorsäure eingehaltenen Bedingungen mit 6 g Metaphosphorsäureäthylester. **Bariumsalz** $C_6H_{10}O_{12}P_2Ba_2 + H_2O$. Das Aussehen des Salzes ist wie bei fructosephosphorsaurem Barium.

d-Fructosetetraacetat[2]) $C_6H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Schmelzp. 132°. Aus Äthylalkohol + Äther monoklin-sphenoidische Krystalle: 1,3463 : 1 : 1,5733, $\beta = 52° 12'$. Gut spaltbar nach {100} und {001}. Negative Doppelbrechung, hemimorphe Ausbildung. Spez. Gewicht: D^{15}: 1,388. $[\alpha]_D^{20} = -93° 14'$ in Chloroform.

Monomethylfructose (Bd. II, S. 367) $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH_3$

$$\underbrace{}_{}\overbrace{HO \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH}^{O} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3 .$$

30 g Monomethyl-α-fructosediaceton werden in 525 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure auf 750 ccm verdünnt, so daß sie 0,1% Säure enthält, 2 Stunden gekocht, die Säure durch Schütteln mit Silbercarbonat entfernt, das Filtrat 1 Stunde mit Tierkohle auf 50° erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt; jetzt zieht man den zurückbleibenden Sirup mit wässerigem Alkohol aus und läßt den Alkohol verdunsten. Krystalle aus einem Gemisch von Essigäther + etwas Methylalkohol. Leicht löslich in Wasser, Alkohol; wenig löslich in anderen organischen Flüssigkeiten. Reduziert Fehlingsche Lösung, gibt die Neubergsche Farbenreaktion und die Tollenssche Pentosenreaktion. Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazinacetat in verdünnter Essigsäure in 10 Minuten **Monomethylglucosazon.**

Die aus Essigester oder Aceton krystallisierte Monomethylfructose zeigt das Verhalten der α-Fructose, indem die —Drehung abnimmt; die Mutarotation wird durch eine Spur Alkali beschleunigt. Durch Schmelzen des Zuckers und schnelles Wiederabkühlen erhält man ein Gemisch, in dem die β-Form überwiegt, da nun die —Drehung zunimmt: In 1 proz. Lösungen werden für $[\alpha]_D^{20}$ folgende Werte erhalten:

	Anfangsdrehung der α-Form		Konstante Drehung		Anfangsdrehung des geschmolz. Zuckers
in Wasser	—70,5°	→	—53,1°; —51,1°	←	—41,9°
in Methylalkohol . . .	—74,1°	→	—22,1°; —21,9°	←	—12,5°.

Behandelt man eine Lösung von 5 g Monomethylfructose in Wasser innerhalb 8 Stunden unter Kühlung und Umschütteln mit einer Lösung von 10 g Brom in Wasser, schüttelt dann die Lösung noch 1 Tag, entfernt dann das überschüssige Brom bei 40° unter vermindertem Druck, dampft die jedesmal stark verdünnte Lösung viermal in einem partiellen Vakuum zur Hälfte ein, neutralisiert den Rückstand mit Silbercarbonat, fällt mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein, so erhält man beim Ausziehen des Rückstandes mit Methylalkohol als Sirup α, β-Dioxy-γ-methoxybuttersäure $C_4H_7O_4 \cdot O \cdot CH_3$, die durch etwas Weinsäureanhydrid verunreinigt ist[3]).

d-Fructochloralose (Bd. II, S. 366), Tetraacetylfructochloral[4]) $C_8H_7O_2Cl_3 \cdot (C_2H_3O_2)_4$. Große Nadeln aus Äther. Schmelzp. 155°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform. Fructochloralose wird durch Kaliumpermanganat völlig durch Salpetersäure (spez. Gewicht 1,2) in geringem Maße zu einer bei 210° unter Zersetzung schmelzenden krystallinischen Säure oxydiert.

---

[1]) K. Langheld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1127 [1912].

[2]) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Krystallographie **45**, 539—547 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 272.

[3]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **95**, 1220—1228 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 800.

[4]) Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 466—502 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 732.

α-Fructosemonoaceton[1]) $C_9H_{16}O_6$. Aus 10 g α-Fructosediaceton in 500 ccm 0,1 proz. Salzsäure gelöst, bei $4^1/_2$stündigem Stehen bei 30°. Man entfernt die Salzsäure durch Silbercarbonat und dampft unter vermindertem Druck ein. Krystalle aus Essigäther. Schmelzp. 120 bis 121°. $[\alpha]_D^{20} = -158{,}9$ ($c = 1{,}079$ in Wasser).

Ein Gemisch von α- und β-2, 3-Fructosemonoaceton erhält man aus den Mutterlaugen der Darstellung von α- und β-Fructosediaceton nach der Entfernung von Verunreinigungen durch Hefegärung, als Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -17{,}4°$ in Wasser.

Trimethylfructosemonoaceton[1]) $C_9H_{13}O_3(OCH_3)_3$. Bei der Methylierung von Fructosemonoaceton. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt unter 15 mm Druck 120°.

Fructosediaceton (Bd. II, S. 366).

```
        ┌────O────┐
CH2 · C · CH · CH · CH · CH2 · OH 2)
 |    |    |    |
 O    O    O    O
  \  /      \  /
   C          C
  / \        / \
CH3 CH3   CH3 CH3
```

Die Kondensation von d-Fructose mit Aceton verläuft in Gegenwart von Salzsäure so, daß die polarimetrische Beobachtung der Reaktion kein Anzeichen für das Auftreten von Zwischenprodukten erkennen läßt. Ist das Drehungsvermögen konstant geworden, so erhält man beim Aufarbeiten des Produktes neben α- und β-Fructosediaceton einen nicht krystallisierenden Sirup des Monoacetonderivates. α- und β-Fructosediaceton unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen 0,1 proz. wässerige Salzsäure, durch welche die α-Verbindung bei 30° glatt zum α-Fructosemonoaceton hydrolysiert wird, das erst bei 80° weiter gespalten wird, während die β-Verbindung bis 60° beständig und dann beide Acetongruppen gleichzeitig, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, abspaltet[3]).

Monomethyl-α-Fructosediaceton[2]) $C_{12}H_{19}O_5 \cdot O \cdot CH_3$. 10 g α-Fructosediaceton werden durch Krystallisation aus Petroläther von der β-Form befreit, unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit in 16,5 g Methyljodid und wenig trockenem Aceton gelöst, die Lösung langsam mit 13,5 g Silberoxyd versetzt und 2 Stunden gekocht; hierauf werden 55 g Methyljodid und 4,5 g Silberoxyd hinzugefügt und die Mischung weitere 6 Stunden gekocht. Das Produkt wird mit viel säurefreiem Äther versetzt, 15 Minuten lang gekocht, filtriert und das Filtrat nach Behandlung mit Natriumsulfat eingeengt und schließlich unter vermindertem Druck zum Sirup konzentriert. Krystalle aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp. 115°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20} = -135{,}3°$ ($c = 2{,}6605$ in Aceton); $[\alpha]_D^{20} = -136{,}4°$ ($c = 1{,}7040$ in Methylalkohol); $[\alpha]_D^{20} = -149{,}4°$ ($c = 1{,}7545$ in Benzol).

d-Sorbinose (d-Sorbose) (Bd. II, S. 370).

Bildung: Thyrothrix tenuis verwandelt Sorbit in d-Sorbose[4]).

Physiologische Eigenschaften: Aus Sorbose vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter, allerdings nur in geringen Mengen, Stärke zu bilden[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mit Chloral läßt sich keine Chloralose darstellen[6]). Liefert mit β-Naphtholbenzylamin ein krystallinisches Produkt[7]).

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. Charles Scott Garrett, Journ. Chem. Soc. **97**, 1277—1284 [1910].

[2]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **95**, 1220—1228 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 800.

[3]) James Colquhoun Irvine u. Charles Scott Garrett, Journ. Chem. Soc. **97**, 1277—1284 [1910]; **1910**, II, 556.

[4]) Fernbach, A. Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1004—1006 [1910].

[5]) W. Ruhland, Zeitschr. f. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[6]) M. Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 466—502 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 732.

[7]) Mario Betti, Gazz. chim. ital. **42**, I, 288—294 [1912].

Gärung: d-Sorbose wird durch Tyrothrix tenuis in Dioxyaceton umgewandelt[1]). Wird durch Bacillus bulgaricus nicht vergoren[2]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe nicht vergoren[3]).

Derivate: d-Sorbinose-o-nitrophenylosazon[4]) $C_{18}H_{22}O_8N_6$. Dunkelrotes Pulver, durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Schmelzp. 211—212°.

d, l-Sorbinose (d, l-Sorbose) Bd. II, S. 373).

Bildung: Bei der Belichtung einer 40 proz. Formaldehydlösung in Gegenwart von Oxalsäure (zur Lieferung von Kohlendioxyd) in zugeschmolzenen Glasröhren, deren Alkali- und Erdalkaliverbindungen als Katalysatoren dienen, bei —3 bis +20° neben Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure (Geruch) erhielt Inghilleri Resultate, welche die photochemische Bildung von Sorbose anzeigen[5]). Allerdings ist der Schmelzpunkt der erhaltenen orthorhombischen Krystalle viel niedriger: 98°. Die Substanz gab ein Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Schmelzp. 164°[5]).

Chitose (Bd. II, S. 375).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim Kochen mit Säuren entsteht leicht Lävulinsäure[6]).

Hexosen unbekannter Natur (Bd. II, S. 376).

Aus einem Humus aus Florida wurde ein krystallisierbarer Zucker erhalten, der nicht identifiziert wurde, voraussichtlich aber eine Hexose ist[7]).

6. Heptosen.

A. Aldoheptosen.

α-Glucoheptose (Bd. II, S. 379).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie Prismen. Schmilzt bei 185 bis 190° innerhalb einiger Minuten, bei 210° innerhalb einiger Sekunden, bei 215° im Augenblick. 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 20° etwa 10 g, 100 g der siedenden Lösung etwa 47,6 g. 1 g Heptose braucht 350 g siedenden Alkohol zur Lösung. In 8 proz. wässeriger Lösung berechnet sich bei 22° für das Drehungsvermögen der α-Glucoheptose als Funktion der Zeit die Formel: $[\alpha]_D^{22} = -\left[19{,}9 + \frac{5{,}49}{(1{,}023)^t}\right]$, woraus sich das $[\alpha]_D$ im ersten Augenblick der Lösung zu —25,39° berechnen läßt. Das Drehungsvermögen wächst etwas mit der Verdünnung. In 2,5 proz. Lösung ist $[\alpha]_D = -29°$ bzw. —20,5°; in 1 proz. Lösung = —29,5° bzw. —21°. Das Reduktionsvermögen beträgt 84% desjenigen der Glucose. Mit Hydrochinon, Pyrogallol und Gallussäure gibt es charakteristische rote Färbungen. Bei der Destillation mit Salzsäure bildet sich eine sehr geringe Menge Furfurol[8]).

Derivate: α-Phenylglucoheptosazon.[8]) Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 210°.

α-Glucoheptoseoxim. Sirupöse Flüssigkeit.

α-Glucoheptosechloralose[8]) $C_9H_{13}O_7Cl_3$. Aus Heptose und Chloral in Gegenwart einiger Tropfen konz. Salzsäure. Farblose Nadeln nach der Reinigung über das Acetat. Schmelzpunkt 206,5°. Acetat. Feine Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

---

1) A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1004—1006 [1910].
2) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].
3) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912].
4) A. Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1424—1425 [1909].
5) Giuseppe Inghilleri, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 105 [1910].
6) Hedwig Hamburger, Biochem. Zeitschr. **36**, 1—4 [1911].
7) Sherman Leavitt, Journ. of Ind. and Engn. Chemistry **4**, 601—604 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1325.
8) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289—418 [1912].

β-Glucoheptose (Bd. II, S. 380).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus dem Hydrazon regeneriert, bildet es einen farblosen Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -12{,}2°$ (1,025 g gelöst in Wasser zu 20 ccm). Reduktionsvermögen 60% desjenigen der Glucose[1]).

B. Ketoheptosen.

Perseulose[2]).

Mol.-Gewicht: 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

Bildung: Wird durch Oxydation des Perseit mit Hilfe eines sehr aktiven Sorbosebacteriums erhalten.

Physiologische Eigenschaften[3]): Ist durch Hefe nicht vergärbar; hindert die Gärung des Rohrzuckers nicht[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gut ausgebildete, der Glucose sehr ähnliche Krystalle von ausgeprägtem Zuckergeschmack. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol. Schmelzp. 110—115° unter Zersetzung auf dem Maquenneblock. Dreht in 10 proz. Lösung gleich nach der Auflösung um mindestens 90°, einige Stunden später um 81° nach links. Reduziert Fehlingsche Lösung weniger stark als Glucose, aber stärker als Sorbose. 100 mg Perseulose reduzieren 157,3, 100 mg Glucose 177,8, 100 mg Sorbose 142,8 mg Kupfer[2]). Beim gelinden Erhitzen von wenig Perseulose mit 2 ccm konz. Salzsäure und einigen Milligramm Orcin entsteht rasch eine rotviolette Färbung. Unter gleichen Bedingungen entsteht bei Sorbose eine orangerote, bei Arabinose eine violette Färbung. Gibt die Seliwanowsche Fructosereaktion; jedoch ist hier die Färbung weniger lebhaft und zeigt außerdem einen Stich ins Orange[3]). Bei der Reduktion mit 2,5 proz. Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung bildet sich ein Gemisch von Perseit und Perseulit[4]).

Derivate: Perseulosephenylosazon[2]) $C_{19}H_{24}O_5N_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 233° auf dem Maquenneblock. Schwer löslich in Methylalkohol und Alkohol, löslich in siedendem Alkohol zu 0,5%.

7. Octosen.

α, α-Glucooctose (α-Glucooctose) (Bd. II, S. 384).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Krystalle verwittern leicht, andererseits sind schwer völlig wasserfrei zu erhalten. Löslich in Wasser von 19° zu kaum 2%, während nach längerer Einwirkung des Wassers infolge der Bildung eines ε-Gemisches etwa 5% desselben in Lösung gehen. Schmilzt bei 98° innerhalb einer Minute; bei 110—115° augenblicklich; geht oberhalb 55° allmählich in die β-Form über. $[\alpha]_D^{18}$ der wasserfreien Verbindung in 1,72 proz. wässeriger Lösung $= -49{,}6°$ nach 48 Stunden, $= -50{,}8°$ nach 20 Stunden, $= -53{,}7°$ nach 3¾ Stunden, $= -60{,}8°$ nach 2 Stunden, $= -75{,}5°$ nach 45 Minuten, $= -86{,}3°$ nach 15 Minuten, $= -93°$ im Augenblick der Lösung. Das Drehungsvermögen nimmt mit der Konzentration etwas zu. In 7,249 proz. Lösung ist $[\alpha]_D = -50{,}8°$. $[\alpha]_D^{17}$ des Hydrats in 1,78 proz. wässeriger Lösung $= -43{,}2°$, in 7,5 proz. Lösung $= -44{,}2°$. Geht in wässeriger Lösung teilweise in α, β-Glucooctose über[1]). Reduktionsvermögen 75% desjenigen der Glucose.

Derivate: ***α, α*-Glucooctosephenylhydrazon.** Blättchen. Schmelzp. 203—204°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

***α, α*-Glucooctosephenylosazon.** Gelbe Nadeln. Schmelzp. 229—230°.

---

1) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289—418 [1912].
2) Gabriel Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 201—203 [1908].
3) Gabriel Bertrand, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **5**, 629—632 [1909].
4) Gabriel Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 225—227 [1909].

α,β-Glucooctose (β-Glucooctose) (Bd. II, S. 385).

Bildung: Bildet sich beim Erhitzen der α,α-Glucooctose auf 55°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glasige, an trockener Luft beständige Masse. Löst sich in Wasser von 15° zu über 8%. $[\alpha]_D$ = unterhalb —28°. Geht in wässeriger Lösung nur langsam, rasch dagegen durch Krystallisierenlassen in die α-Form über[1]).

8. Nonosen.

α,α,α-Glucononose (α-Glucononose) (Bd. II, S. 387).

Physiologische Eigenschaften: Ist durch Hefe nicht vergärbar[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach der Reinigung durch das Hydrazon bildet es einen farblosen Sirup. $[\alpha]_D^{15}$ in 11,6 proz. wässeriger Lösung = +13,5°. Das Reduktionsvermögen ist etwa 82% desjenigen der Glucose. Gibt mit α-Naphthol und Schwefelsäure eine violette Färbung[1]).

Derivate: **α,α,α-Glucononosephenylhydrozon.** Schmelzp. 224—225°.

α,α,α-Glucononosephenylosazon[1]). Schmelzp. 244°.

9. Dekosen.

α-Glucodekose.[2])

Mol.-Gewicht: 300,16.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$$C_{10}H_{20}O_{10}.$$

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

Darstellung: Man unterwirft das bei der direkten Krystallisation der α-Glucodekonsäure entstehende Gemisch von Lacton und Anhydrid — reduziert wird nur das Lacton — bei —2° der Einwirkung von 2,5 proz. Natriumamalgam in saurer Lösung, bis das Drehungsvermögen nicht weiter zunimmt.

Physiologische Eigenschaften: Gärt nicht mit Hefe[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie Nadeln aus Wasser und 60 proz. Alkohol. Schmelzp. unscharf bei 210°. Das Hydrat $C_{10}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$ schmilzt bei 155°. Mit α-Naphthol gibt es eine violette Färbung[1]). Fast unlöslich in 95 proz. Alkohol und Methylalkohol, löslich zu etwa 0,5% in siedendem 85 proz. Alkohol, löslich zu 22% in Wasser von 20°; sehr leicht löslich in siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$ in 10 proz. wässeriger Lösung anfangs +37°, nach 24 Stunden oder nach dem Kochen +50° 4′. Krystallisiert beim langsamen Verdunsten einer konzentrierten wässerigen Lösung in langen, hexagonalen Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser, die keine tautomere Form der Glucodekose darstellen, sondern das

---

[1]) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289—418 [1912].
[2]) L. H. Philippe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1774—1776 [1911].

gleiche Drehungsvermögen wie die wasserfreie Verbindung besitzen. Das Reduktionsvermögen beträgt etwa 76% desjenigen der d-Glucose.

Derivate: **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{20}O_9(C_6H_6N_2)$. Farblose, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 228—229°.

Osazon $C_{10}H_{18}O_8(C_6H_6N_2)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. gegen 278°.

Anhydrohexosen.

Anhydroglucose.[1])

Mol.-Gewicht: 162,08.

Zusammensetzung: 44,42% C, 6,21% H.

$C_6H_{10}O_5$.

```
     CH(OH)                                CH(OH)
      |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|                          |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
  H—C—OH        |                       H—C—OH       |
      |         O                           |        O
 OH—C—H         |                   ┌──────CH        |
      |         |        oder       |       |        |  2)
  H—C———————————┘                   |   H—C——————————┘
      |                             O       |
  H—C                               |   H—C—OH
      | >O                          |       |
   H2C                              └──────CH2
```

Bildung: Bei der Hydrolyse des Anhydromethylglucosids (s. dort).

Darstellung: Anhydromethylglucosid wird mit der 7fachen Menge 4,5proz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt, dann die Lösung in der Kälte durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit, mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert und unter geringem Druck zum Sirup verdampft. Er wird mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Essigäther aufgenommen und das Filtrat mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, lange Nadeln, die vielfach bis 1 cm lang werden. 0,1240 g in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 1,3274 g; spez. Gewicht 1,033; $[\alpha]_D^{20°} = +53,89°$. Schmeckt süßlich mit einem ganz schwachen Anklang an bitter. Sehr leicht löslich in Wasser, recht leicht in abs. Alkohol, ziemlich schwer in Essigäther. Schmilzt nach geringem Sintern bei 117° (korr. 118°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich. Mit Alkalien gibt sie in der Wärme eine gelbe und später tiefdunkle Färbung. Mit 5proz. Salzsäure im Wasserbade erhitzt, zeigt sie schon nach 1 Stunde je nach der Konzentration Gelb bis Braunfärbung. Bei einem Gehalt von 0,5% Fuchsin wird die Fuchsinschwefligesäurelösung durch kleine Mengen Anhydroglucose schon nach mehreren Minuten stark rotviolett gefärbt, während d-Glucose unter denselben Bedingungen auch nach 12 Stunden keine Färbung erzeugt. Wird dieselbe Fuchsinschwefligesäure durch Wasser auf das 10fache verdünnt, so beginnt die Färbung durch die Anhydroglucose erst nach 15—20 Minuten, während die entsprechende Menge Benzaldehyd schon nach $^1/_2$ Minute kräftig färbt.

Derivate: **Phenylhydrazon der Anhydroglucose**[3]) $C_6H_{10}O_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Mol.-Gewicht: 252,15. Bildet sich beim Zusammentreffen von Anhydroglucose mit Phenylhydrazin sowohl in wässeriger wie auch in essigsaurer Lösung. Am leichtesten wird es dargestellt durch Verreiben der Substanz mit der doppelten Menge reinen Phenylhydrazins. Dabei entsteht zuerst eine gelbe ölige Lösung. Nach einiger Zeit, rascher beim gelinden Erwärmen, erstarrt die Masse und wird durch Waschen mit Äther vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit. Glänzende Blättchen mit einem Stich ins Gelbliche aus heißem Wasser. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich über 150° etwas stärker gelb und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 155—156° (korr. 157—158°). In kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich und kann zur Erkennung und Abscheidung der Anhydroglucose benutzt werden. Leicht löslich in Alkohol und in Essigäther, schwer in Äther und Benzol.

Phenylosazon der Anhydroglucose[3]) $C_6H_8O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Mol.-Gewicht: 340,20. Entsteht unter denselben Bedingungen wie das Derivat des Traubenzuckers. Feine, biegsame Nädelchen aus 40proz. Alkohol. Ausbeute etwa gleich der Menge der angewandten Anhydroglucose. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich erst dunkler und schmilzt dann nicht

---

1) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 459 [1912].

2) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].

3) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 462 [1912].

scharf gegen 180° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt. Leicht löslich in abs. Alkohol, Essigäther; schwerer in warmem Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Anhydrohexose aus Styracit.[1])

Mol.-Gewicht: 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,21% H.

$$C_6H_{10}O_5.$$

Ist ein Anhydrid entweder der Glucose oder der Fructose.

Bildung und Darstellung: Entsteht bei der Oxydation des Styracits mit Hypobromit. 5 g Styracit werden mit 24 g krystallisierter Soda in 60 ccm Wasser gelöst und in die erkaltete Lösung 10 g Brom eingegossen. Das Gemisch wird unter Kühlung geschüttelt, bis alles Brom in Lösung geht. Nach etwa 2stündigem Stehen, wenn Entfärbung der Lösung eintritt, wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumbisulfit die braune Färbung beseitigt, die schweflige Säure auf dem Wasserbade verjagt und mit 5 g Phenylhydrazin in 10 ccm 50proz. Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade 15—20 Minuten erwärmt. Bald beginnt die Ausscheidung des Osazons, welches warm abgesaugt, dann mit Wasser und Benzol gewaschen wird. Ausbeute 1,2 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nur als Osazon bekannt.

Derivate: Phenylosazon $C_{18}H_{20}O_3N_4$. Mol.-Gewicht: 340,20. Lange, dünne Blättchen aus 40proz. Alkohol. Schmelzp. 185°; Zersetzungsp. gegen 200°. 0,05 g in 5 ccm Eisessig drehen das weiße Licht um 1,10° nach links. In der pyridin-alkoholischen Lösung dreht das Osazon unmittelbar nach dem Lösen nach rechts, doch bald kehrt sich die Richtung um, und nach einiger Zeit dreht sie ziemlich stark nach links. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester; schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und in kaltem Wasser. Aus heißem Chloroform oder Benzol krystallisiert es in charakteristischen Trapezen oder halbmondartigen Formen. Das Osazon ist schwerer löslich in kaltem Chloroform als das Anhydroglucosazon.

B. Disaccharide.

II. Pentosenderivate.

Vicianose[2]) (Bd. II, S. 389).

$CH_2 \cdot (OH) \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH—O—CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH \cdot (OH) \cdot$
$\cdot CH \cdot (OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$ [3]).

Darstellung: Man unterwirft eine Lösung von 60 g Vicianin in 3,5 l Wasser bei 35—37° 6 Tage lang der Einwirkung von 25 g eines aus den Samen von Vicia angustifolia bereiteten Enzyms, engt die Flüssigkeit unter vermindertem Druck auf etwa 250 ccm ein, setzt 1 l 90proz. Alkohol hinzu und konzentriert nach 1—2 Tagen das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup. Man extrahiert denselben mehrmals im ganzen mit 7—8 l 95proz. Alkohol, destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab und überläßt die einzelnen Fraktionen der spontanen Krystallisation. Man preßt das krystallinische Produkt zwischen Filtrierpapier aus und krystallisiert aus 75proz. Alkohol um. Ausbeute: 5,5 g [4]).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Hefe nicht angegriffen [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, kleine, sphärisch gruppierte oder zu Krusten vereinigte, im Aussehen an Mannit erinnernde Nadeln. Schmelzp. 210° unscharf auf dem Maquenneblock. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol selbst in der Hitze. $[\alpha]_D^{20}$ in 8proz. wässeriger Lösung nach 22 Stunden Enddrehung = + 39,72°. Liefert bei der Berechnung des Molekulargewichts auf kryoskopischem Wege einen zu niedrigen Wert. Reduziert etwas stärker als Maltose. Schmeckt süß[4]).

[1]) Yasuhiko Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2363 [1912].
[2]) Gabriel Bertrand u. G. Weisweiler, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 84—86 [1911].
[3]) Gabriel Bertrand u. G. Weisweiler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 884—886 [1910].
[4]) Gabriel Bertrand u. G. Weisweiler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 180—182 [1910]; Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 38—41 [1911].

Primverose.[1])

Mol.-Gewicht: 312.

Zusammensetzung: 42,31% C, 6,41% H, 51,28% O.

$$C_{11}H_{20}O_{10}.$$

Bildung: Entsteht bei der Hydrolyse des Glucosids Primverin durch die Einwirkung des Enzyms Primverase nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{28}O_{13} + H_2O = C_{11}H_{20}O_{10} + C_9H_{10}O_4.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie Krystalle aus Methylalkohol oder 80proz. Alkohol. Bräunt sich bei 192°, schmilzt bei 209—210° auf dem Maquenneblock. Löslich in Wasser, 80proz. Alkohol und in Methylalkohol. Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D$ sofort nach dem Auflösen $= +23{,}01°$, nach 24 Stunden $= -2° 03'$ (1,846 g in 75 ccm Wasser). Ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D = +23{,}11°$ bzw. $-3° 17'$ (1,35 g gelöst in 26 ccm Wasser). Reduziert Fehlingsche Lösung sofort in der Hitze, langsam in der Kälte. 0,0673 g des Zuckers entsprechen 77 mg Kupfer. Enthält eine Pentose, die wahrscheinlich mit einer Hexose verbunden ist.

Derivate: Primverosephenylosazon. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 204—207°; auf dem Maquenneblock: 224—226°. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform.

Strophanthobiose (Bd. II, S. 389).

Strophanthobiosetetramethyläther[2]). Entsteht durch etwa 1stündiges Erwärmen von 2 g Tetramethylnorstrophanthin mit 10 ccm 1proz. Salzsäure auf 50—60° in amorphem, unreinem Zustande.

III. Hexosenderivate.

Rohrzucker (Saccharose) (Bd. II, S. 389).

Vorkommen. Rohrzucker in Früchten:

Gerste (Hordeum sativum Jess.)[3])		0,5—1%
Im Fruchtfleisch von Zalacca edulis Bl. (Malakka, Java)[4])		8,07%
Im Pericarp der frischen Frucht von Cocos Yatae Mart.[5])	ca.	2,5%
Im Fruchtfleisch des Ananas (Ananas sativus Schult.) zur Reifezeit[6])		10—15%
Im Fruchtfleisch des Ananas (Ananas sativus Schult.) vor der Reifezeit[6])		7—11%
In der Fruchtschale des Ananas (Ananas sativus Schult.)[7])		4,7%
In den Früchten der nachgereiften, aber noch unreifen Banane[8])[10])		7,24%
In den Früchten der reifen Banane (Musa sapientium L.)[9])[10])		15,9%
Schwarze Maulbeere (Morus nigra L.)[11]) neben 84,7% Wasser	ca.	2%

[1]) A. Goris, M. Mascré u. Ch. Vischniac, Bull. des sc. Pharmacol. **19**, 577—598 [1912]; Wissenschaftl. u. industr. Berichte von Roure-Bertrand fils [3] **6**, 373 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 310.

[2]) J. Herzig u. A. Schönbach, Monatshefte f. Chemie **33**, 673—681 [1912].

[3]) Kühnemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 202, 387 [1875]. — O'Sullivan, Chem. News **52**, 293 [1885]; **53**, 56 [1886]. — Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 73 [1903]. — v. Asbóth, Chem.-Ztg. **12**, 25 [1888].

[4]) Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897].

[5]) E. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 241 [1903].

[6]) Tolman, Munson u. Bigelow, Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**, 347 [1901]. — Munson u. Tolmann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **25**, 272 [1903]. — Bonevitz, Chem.-Ztg. **32**, 176 [1908]. — Wiley, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **53**, 640. — R. Kayser, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **15**, 187 [1909].

[7]) Marcano, Bull. of Pharm. **5**, 77 [1893]. — Chittenden, Journ. of Physiol. **15**, 249 [1883].

[8]) Borntraeger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **5**, 134 [1902].

[9]) Corenwinder, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **57**, 781 [1863].

[10]) Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897]. — Neuville, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **21**, 300 [1904].

[11]) Windisch u. Böhm, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 8, 347 [1904]. — K. Windisch u. P. Schmidt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 589 [1909].

In den Feigen (Ficus carica L.)[1] 5%
Im Fruchtfleisch des Djakbaumes[2]) 3,7%
Im Fruchtfleisch von Anona squamosa L.[2]) 0,5%
Im Fruchtfleisch von Anona muricata L.[2]) 2,53%
Advogado (Persea gratissima Gaertn., Laurus Persea L.)[2]) 0,86%
Johannisbeere (Ribes rubrum L.) neben 84,31% Wasser[3]) (auch ganz fehlend) 0,06%
Im Saft schwarzer Johannisbeeren[4]): 2,56 g in 100 ccm Saft.
Stachelbeeren (Ribes grossularia L.)[5]) neben 85,61% Wasser . . . . 0,01—2,64%
Unreife japanische Mispel (Eriobotrya japonica Lindl, Mespilus japonica Thbg.)[6]) 4,3%
Reife japanische Mispel (Eriobotrya japonica Lindl, Mespilus japonica Thbg.)[6]) 4,94%
Im Apfel (Pirus [Pyrus] Malus L.)[7]) . . . . bis 7%
Hagebutten (Früchte der Heckenrose, Rosa canina L.)[8]) . . . . 0,6—2,4%
Süße Mandeln[9]) (Prunus amygdalus Stok., Amygdalus communis L.) . . . . 2—3%
Bittere Mandeln[9]) 3%
Pfirsich (Prunus Persica Sieb et Zucc., Amygdalus Persica L., Persica vulgaris D. C.)
neben 82,96% Wasser[10]) 5,62%
Aprikose (Prunus armeniaca L.)[11]) . . . . 4,15—7,03%
Zwetsche, Pflaume (Prunus domestica L.)[12]) . . . . 5,5% des Saftes
Zwetsche, Pflaume (Prunus domestica L.)[13]) im Mittel neben 81,62% Wasser . 5,73%
Mirabelle (Prunus-Varietät) im Mittel neben 80,68% Wasser[14]) 4,65%
Reineclaude (Prunus italica Borck) im Mittel neben 82,13% Wasser[14]) 4,81%
Reineclaude (Prunus italica Borck) im Saft[15]) 6,98%
Vogelkirsche, Süßkirsche (Prunus avium L., Cervasus avium Borck)[16]), gelegentlich . . . . bis 1,17%
Birnen (Pirus communis L.)[17]), selten über 1—2%, ausnahmsweise bis gegen . 6%
Erdbeere[18]) (Fragaria elatior Ehrh., Fragaria vesca β. pratensis L.) . . . . . . 0,3—1,2%
Erdbeere (Fragaria elatior Ehrh.)[19]) im Mittel neben 86,9% Wasser 1,10%
Hügelerdbeere (Fragaria collina Ehrh.)[20]) neben 82,99% Wasser 6,33%
Fragaria elatior Duchesne[20]) 4,34%
Fragaria virginiana Ehrh.[20]) 1,69%
Fragaria chiloensis Duch. (Riesenerdbeere)[20]) . . . . 1,07—1,52%

---

[1]) Passerini, Boll. della scuola agraria di Scand. pr. Firenze **1**, 22 [1893].
[2]) Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897].
[3]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 836.
[4]) Windisch u. Schmidt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 584 [1909].
[5]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 834.
[6]) Bornträger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **5**, 154 [1902].
[7]) Pfeiffer, Chemische Untersuchungen über Reifen des Kernobstes. Heidelberg 1876. — Pfeil, Chemische Beiträge zur Pomologie. Diss. Dorpat 1880. — P. Behrend, Beiträge zur Chemie des Obstweines. Stuttgart 1892. — Kulisch, Landwirtschaftl. Jahrbücher **19**, 109 [1890]; **21**, 427 [1892]. — Lindet, Annales agronom. **20**, 5 [1894]. — Mach u. Portele, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **41**, 233 [1892]. — Browne, Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**, 869 [1901]. — Windisch u. Böhm, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 347 [1904]. — Juckenack, Büttner u. Prause, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 741 [1906].
[8]) Wittmann, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **7**, 68 [1904]; **4**, 131 [1901].
[9]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 241 [1903].
[10]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 829, 880, 1503.
[11]) Kayser, Repert. d. analyt. Chemie **1**, 289 [1883]. — Moritz, Chem.-Ztg. **11**, 1726 [1887]. — Truchon u. Claude, Annales de chim. analyt. appl. **6**, 85 [1901].
[12]) Kulisch, Landwirtschaftl. Jahrbücher **21**, 427 [1892]. — Hotter, Berichte der pomologischen Versuchsstation Graz 1895/96. S. 10.
[13]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 826, 864.
[14]) J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, I, S. 828.
[15]) Truchon u. Claude, Annales de chim. analyt. appl. **6**, 85 [1901]; Journ. de Pharm. et de Chim. **13**, 171 [1901].
[16]) Heim, Zeitschr. f. analyt. Chemie **30**, 401 [1891].
[17]) Truchon u. Claude, Annales de Chim. analyt. appl. **6**, 85 [1901].
[18]) Paris, Chem.-Ztg. **26**, 248 [1902].
[19]) Bioletti, Agricult. Experiment Station California Report. 1893/94. Sacramento 1894. S. 322.
[20]) Buignet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **49**, 276 [1859]; Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **39**, 170 [1860].

Im Fruchtsaft der Walderdbeere (Fragaria vesca L.)[1]	0,17%
Himbeere (Rubus Idaeus L.)[2] . . . . bis	1%
Brombeere (Rubus fruticosus L.)[3] ohne Kerne, neben 84,9% Wasser	0,48%
Hagebuttenmark (Fruchtfleisch der Heckenrose, Rosa canina L.) neben 73,52 bis 81,65% Wasser[4].	1,21—2,61
Fruchtfleisch von Nephelium lappaceum L.[5]	7,8%
In der Frucht von Duno Zibethinus L.[5]	8,07%
Fruchtfleisch von Garcinia Mangostama L.[5]	10,8%
Fruchtfleisch von Flacourtia sapida Roxb.[5]	0,5%
Fruchtfleisch von Eugenia javanica Lam.[5]	0,53%
In den Samen des Teestrauches (Thea chinensis Sims.)[6]	5%
Tomaten (Lycopersicum esculentum Mill.)[7]	1,7%
Prunus spinosa L.[8]	2%
Johannisbrot (Ceratonia siliqua L.)[5] . . . . bis	26%
Lansium domesticum Jack.[5] . . . . etwa	10%
Mangobaum (Mangifera indica L.)[5], (süße Varietät)	9,48%
Cap-Stachelbeere[9]	6,46%
Weintrauben enthalten 4,5—9,7% Zucker in 100 ccm Saft[10].	
Averrhoa carambola L.[5]	0,82%

Rohrzucker in Samen:

Zirbelkiefer (Pinus Cembra L.)[11] . . . . bis	4%
In dem Endosperm der Cocosnüsse (Cocos nucifera L.)[12]	4—5%
In der Cocosmilch der reifen Cocosnüsse[13]	4,42—13%
Kissi-Pfeffer (Piper Famechoni Heck)[14] neben 14,6% Wasser	1,7%
In den Samen von Gingko biloba L. (5%)[15], Pinus silvestris[16]	
In dem Schildchen der keimenden Samen der Dattelpalme (Phoenyx dactilifera) Trockensubstanz[17] . . . . bis	44%
Im Samen des Haselstrauches (Corylus Avellana L.)[18]	2—5%
In den Hanfsamen (Cannabis sativa L.)[19] . . . . ca.	2%
Aleurites moluccana Willd.[20]	4%

---

[1]) Kayser, Repert. d. analyt. Chemie **1**, 289 [1883].

[2]) Frickinger, Vierteljahrsschr. d. prakt. Pharmazie **13**, 365 [1864]. — Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chemie. **7**, 148 [1894].

[3]) Lupp bei Fresenius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 219 [1857].

[4]) Mezger u. Fuchs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 390 [1908]. — Ludwig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 5 [1907]. — Baier u. Neumann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 675 [1907].

[5]) Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897].

[6]) Suzuki, Bull. College of Agric. Tokio **4**, 289, 297, 350 [1901].

[7]) Snyder, United States Experim. Station Rec. **11**, 843 [1900].

[8]) Windisch u. Böhm, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 347 [1904].

[9]) W. King, Chem. News **102**, 320 [1911].

[10]) Wm. B. Alwood, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 481—482 [1910].

[11]) E. Lehmann, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **29**, 257 [1890]. — Schuppe, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **19**, 520 [1880]. — E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 267 [1899]. — E. Schulze u. Rongger, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **51**, 189 [1899].

[12]) E. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 690 [1901].

[13]) van Slyke, Amer. Chem. Journ. **13**, 130 [1891]. — Hammerbacher, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **18**, 472 [1875]. — Calmette, Chem. Centralbl. **1894**, II, 394.

[14]) Barillé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1512 [1902].

[15]) Suzuki, Bull. College of Agric. Tokio **4**, 350 [1900].

[16]) E. Schulze, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **55**, 267 [1901]; **49**, 203 [1897].

[17]) Grüss, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 36 [1902]. — Puriewitsch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 210 [1896].

[18]) E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl. 1904. **2**, 1043.

[19]) Frankfurt, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 143 [1894]. — E. Schulze u. Frankfurt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1895]; Landwirtschaftl. Versuchsstationen **43**, 307 [1894].

[20]) Fendler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 1025 [1903].

Echte Pistaziae (Pistacia vera L.)[1] 3,26%
Buchweizen (Fagopyrum esculentum Much)[2] . . . . 1—2%
Brassica glauca Roxb., Brassica dichotoma Roxb., Brassica ramosa Roxb., Brassica cernua Thunbg., Brassica rugosa Brain. neben 5,7—6,1% Wasser[3]) . 0,8—0,9%
Im Kastanienmehl neben 12,15% Wasser[4]) 26,25%

Im Stengel und im Saft:

In dem Stengel und im Kolben der grünen Maispflanze (Zea Mays L.)[5]) . . . . 7—9%
Im Tabaschir aus Bambusa stricta Roxb.[6]) 2,6%

Der Saft der Stengel und Blätter des Zuckerrohrs enthält 14—26%, auf Rohr bezogen 12—18%, auch 20%, im Mittel 15,5% Rohrzucker. Die Trockensubstanz enthält 52—78% Rohrzucker[7]). Der wässerige Auszug von Panicum stagmium Retz, der in Mittelafrika als Getränk und als Nahrungsmittel verwendet wird, enthält 10% Rohrzucker[8]).

Im Saft von Saccharum spontaneum L.[9]) . . . . 2—4%
In den unreifen Stengeln der Zuckerhirse (Sorghum saccharatum Pers.)[10]) . . 5—18%
In dem Saft von Phoenix silvestris Roxb. (Ostindien, Paraguay)[11]) . . . . . 3—6%
In dem Saft des Stammes der Zuckerpalme (Arenga saccharifera)[12]) . . . . . 3—6%
In dem Saft der Palmyra-Palme (Borassus flabelliformis L.), welche den Piassave-Palmwein liefert[13]) . . . . bis 6%
Im Mäusedorn (Ruscus aculeatus L.) (ganze Pflanze)[14]) 3,6%
Frühlingssaft von Acer platanoides L.[15]) . . . . 1—3,7%
Saft von Acer campestre L.[16]) 1%
Frühlingssaft von Acer Negundo L.[17]) 2,4%
Frühlingssaft von Acer rubrum L.[17]) 2,81%
Frühlingssaft von Acer saccharinum Wangh[17]) 5,15%

Der Saft der Stämme von Acer saccharatum Marsh., Acer barbatum Michx., Acer floridanum Chapm. und Acer grandidentatum Nutt. enthalten reichlich Rohrzucker[18]).

Saft von Beta maritima L.[19]) . . . . 10—14%

Rohrzucker in Blättern: In den Blättern und in den jungen Zweigen der Eibe (Taxus braccata L.)[20]) neben Raffinose, in jungen Zweigen von Podocarpus chinensis Wall[20]), Torreya

---

[1]) Vallée, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 272 [1903]. — Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 242 [1903].
[2]) E. Schulze u. Frankfurt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 62 [1894].
[3]) Werenskiold, Centralbl. f. Agrikulturchemie **24**, 135 [1895].
[4]) Giovanni Leoncini, Stazioni sperim. agrarie ital. **44**, 113—118 [1911].
[5]) Leplay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **95**, 1033, 1262, 1335 [1882]; **96**, 159 [1883]. — E. Schultze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 267 [1899]. — G. Doby, Chem.-Ztg. **34**, 1330 [1911].
[6]) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **46**, 427—529 [1908].
[7]) Icery, Annales de Chim. et de Phys. [4] **5**, 350 [1865]. — Bonâme, La sucrerie indigène et colonial **44**, 395. — Nitzsch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **15**, 536 [1878]. — J. König, Nahrungsmittelchemie. 4. Aufl. 1903. **1**, 896.
[8]) Perrot u. Tassily, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **3**, 740 [1908].
[9]) Winter, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **15**, 536 [1878].
[10]) Jackson, Leplay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, **444** [1858].
[11]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **7**, 351 [1843].
[12]) Déon, Bull. de la Soc. chim. de Paris **32**, 125 [1879; siehe auch Note [11])].
[13]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. **20**, 193 [1904].
[14]) E. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 241 [1903].
[15]) Schröder, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **14**, 118 [1871].
[16]) Schulze u. Bosshard, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 420 [1885].
[17]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 381.
[18]) Trelease, Missouri Botan. Gard. Ann. Report **1894**, 88.
[19]) Ottavio Munerati u. G. Mezzadroli, Stazioni sperim. agrarie ital. **43**, 577—584 [1910].
[20]) Hérissey u. Lefévre, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 56 [1907]; Archiv d. Pharmazie **245**, 481 [1907]. — Lefévre, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 241 [1907]; Archiv d. Pharmazie **245**, 486 [1907].

Myristica Hook. (Torreya californica Torr.)[1]), Cephalotaxus pedunculata Sieb. et Zucc.[1]), Cephalotaxus drupacea Sieb. et Zucc.[1]). In Fichtenhonigtau[2]).

In den Nadeln der Fichte[3]) (Picea excelsa)	1,81%
In jungen Trieben der Fichte (Picea excelsa)[3])	1,46%
In den Blättern der Zuckerrübe (Beta vulgaris L. var. Rapa)[3]) . . . . . bis	3%
In den Blättern der japanischen Mispel (Eriobotrya japonica Lindl., Mespilus japonica Thbg.)[4])	0,66%
Acer pseudoplatanus L.[5])	0,664%
Aesculus Hippocaslanum L.	0,320%
Ailanthus glandulosa Derf.	0,790%
Buxus sempervirens L.	0,685%
Cirsium arvense Lam.	0,276%
Equisetum palustre L.	0,456%
Iris germanica L.	0,280%
Melilotus arvensis Wall.	0,315%
Osmanthus aquifolius	0,237%
Parietaria officinalis L.	0,133%
Prunus laurocerasus L.	0,388%
Rheum undulatum L.	0,264%
Rhododendron ponticum	0,703%
Thuja occidentalis L.	0,648%
Tilia platyphylla Scop.	1,600%
Viscum album L.[5])	0,643%

Rohrzucker in Wurzeln und Knollen.

In den Wurzelknollen der Erdmandel (Cyperus esculentus L.)[6])	14%
In der Zwiebel[3]) (die Angabe ist angezweifelt worden)[7])	10—11%
In der Wurzel der Spargel (Aspargus officinalis L.)[8])	1,52%
In den Knollen von Dioscorea Macabita Jum. et Perr. (Madagaskar) neben 81,6% Wasser[9])	0,111%
In dem Saft der Runkelrübe[10]) . . . . . bis	12%
In dem Saft der wilden Rübe (Beta patula Ait) Madeira[11]) . . . . . ca.	6%
In dem Saft der Adventurbildungen der wilden Rübe[11]) . . . . . bis	11,5%
Im Rhizom der gelben Teichrose (Nuphar luteum Sibth. u. Sm.)[12])	1,2%
Frische Wurzel von Paeonia officinalis L. im März[8])	3,83%
Wurzel von Paeonia peregrina (Radix paeoniae peregrinae) neben 15,69% Wasser[13])	8—14%(?)
Alaunwurzel (Heuchera americana L.)[14])	3%
Wurzeln von Aristolochia longa L.[15]) . . . . . etwa	8%
Wurzel von Rumex alpinus[16])	13%

[1]) Hérissey u. Lefévre, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 56 [1907]; Archiv d. Pharmazie **245**, 481 [1907]. — Lefévre, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 241 [1907]; Archiv d. Pharmazie **245**, 486 [1907].

[2]) Wiley, Amer. Chem. Journ. **13**, 24 [1891].

[3]) Kayser, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **29**, 461 [1883].

[4]) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. **24**, 350 [1906]; Archiv d. Pharmazie **245**, 469 [1907]. — Soave, Stazioni sperim. agrar. ital. **39**, 428 [1906].

[5]) E. Bourquelot, Archiv d. Pharmazie **245**, 164—171 [1907].

[6]) Hell u. Twerdomedorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1742 [1889].

[7]) E. Schulze u. Frankfurt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1895].

[8]) E. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 241 [1903].

[9]) E. Bourquelot u. Briedel, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 494 [1908].

[10]) Schneidewind u. Müller, Journ. f. Landwirtsch. **44**, 1 [1896]. — Eylerts, Archiv d. Pharmazie **159**, 105 [1861]. — Hoffmann, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Rübenzuckerind. **41**, 1 [1904].

[11]) Proskowetz, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **32**, 354 [1903].

[12]) Grüning, Beiträge zur Chemie der Nymphacaceen. Diss. Dorpat 1881. Archiv d. Pharmazie **220**, 589 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, R. 969 [1883]. — Harley, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 49 [1905]. — Pizzetti, Malpighia **18**, 106 [1904].

[13]) Dragendorff, Mandelin u. Johannson, Archiv d. Pharmazie **214**, 535 [1879].

[14]) Peacock, Amer. Journ. of Pharm. **63**, 172 [1891].

[15]) M. Lesueur, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 399—403 [1911].

[16]) A. Tschirch u. F. Weil, Archiv d. Pharmazie **250**, 20—33 [1912].

Rohrzucker in übrigen Pflanzenteilen oder pflanzlichen Produkte:

In den Blütenpollen der gemeinen Kiefer (Pinus silvestris L.)[1] . . . . . 11,2—12,75%
In den Blütenpollen des Haselstrauches (Corylus avellana L.)[3] 14,7%
In den Blütenpollen der Fichte (Picea excelsa Lk.)[2], der Edeltanne (Abies pectinata D. C.)[3].
Im Tamariskenmanna[4]) 55%
Im Eucalyptusmanna (von Eucalyptus Gunnii Hook)[5]) 2,1%
Im Eucalyptusmanna (von Eucalyptus pulverulenta Sinis)[5]) 60%
In der Manna von Alhagi maurorum Medic.[5]) 42%

Im Blütennektar einer Fuchsiaart (aus 7,59 mg Nektar einer Blüte 5,9 mg). Frischer Nektar enthält rund 36% der Trockensubstanz an Rohrzucker[6]).

Der aus den Datteln bereitete Palmzucker (Calcutta) enthält Rohrzucker[7]) . . . 87,97%
In der Weidenmanna (Bide-Khecht), dem Blättersekret der Bruchweide (Salix fragilis L.) in Persien[8]) 50,1%
In der Eichenmanna („Gueze-elefi") als Sekret der Blätter durch Insektenstich aus Quercus infectoria Oliv., Quercus mannifera Lindl., Quercus Vallonea Kotsch, Quercus persica Jaub. et Spaet. etc.[9]) 61%
In der Eichenmanna[5]) neben 7,5% Wasser 53,2%
In der Manna von Cotoneaster nummularia Fisch et Meyer (Persien, Afghanistan, Nordafrika)[5]) 12,9%
In jungen Keimpflanzen der Gerste (Hordeum sativum Jess.)[10]) . . . . 4—5%
In den Blättern von Zygadenus intermedius[11]) 5,60%
In der Zwiebel von Zygadenus intermedius[11]). 18,44%
In der Wurzel von Zygadenus intermedius[11]) 1,02%

Floderer und Herke[12]) teilten die Zuckerrüben in 10 Querscheiben, außerdem jede Scheibe in konzentrierte Ringe und bestimmten den Zuckergehalt in Durchschnittsproben von je 50 entsprechenden Teilstücken. Es zeigte sich, daß der Zuckergehalt von oben nach unten bis zu jenem Teil steigt, wo sich der Rübenkörper stark zu verjüngen beginnt; von hier an sinkt der Zuckergehalt nach der Wurzelspitze hin; am höchsten ist er zwischen der Achse der Rübe und der Haut und sinkt von hier nach allen Seiten zu[12]).

Darstellung.[13])

Nachweis und Bestimmung (Bd. II, S. 390): Reichard[14]) hat eine große Zahl von Farbenreaktionen des Rohrzuckers, besonders in festem Zustande, untersucht. Er empfiehlt zur Identitätsreaktion die Arsensäure, Tannin- und Resorcinreaktion zusammen. Alle drei geben in Gegenwart von Salzsäure eine zwischen Rosa und Himbeerrot schwankende Färbung. Die Reaktion mit α-Naphthol in Gegenwart von Salzsäure (Hellblaufärbung) ist ebenfalls zur Unterscheidung desselben von b-Naphthol, das auf Rohrzucker nicht einwirkt, geeignet[14]).

---

[1]) Kressling, Archiv d. Pharmazie **229**, 389 [1891]; Chemie des Blütenstaubes von Pinus silvestris. Diss. Dorpat 1891.

[2]) Amtor u. Stern, Zeitschr. f. angew. Chemie **2**, 575 [1889].

[3]) E. Schulze u. Planta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 316 [1886]. — v. Planta, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **31**, 97 [1884].

[4]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. **67**, 82 [1861].

[5]) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **46**, 427 [1908].

[6]) v. Planta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 227 [1886].

[7]) Horsin-Déon, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Rübenzuckerind. **1879**, 274.

[8]) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **46**, 427 529 [1908].

[9]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. **67**, 82. — Collin, Journ. de Pharm. et de Chim. **22**, 102 [1890].

[10]) E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904.

[11]) Fred. W. Heyl u. L. Chas. Raiford, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 206—211 [1911].

[12]) Alexander Floderer u. Alexander Herke, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 385—397 [1911].

[13]) Stift u. W. Gredinger, Der Zuckerrübenbau und die Fabrikation des Rübenzuckers nach den neuesten Erfahrungen der Wissenschaft und der Praxis. Wien 1910. — G. Dejonghe, Technologie Sucrière Tome I. 1911. — Stohmanns Handbuch der Zuckerfabrikation. 5. Aufl. Neubearb. von A. Schander. Berlin 1912. — L. Brancourt, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **29**, 739—761 [1912]. — L. Naudet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **29**, 733—739 [1912]. — René Vallier, Rev. gén. de chim. pure et appl. **14**, 221—227; 239—242 [1911].

[14]) C. Reichard, Pharmaz. Centralhalle **51**, 979—986 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1950.

In alkalischer Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd gelingt es auch bei größeren Mengen von begleitenden Zuckern bei der Temperatur des siedenden Wasserbades, dieselben so weit abzubauen, daß sie mit Diphenylaminlösung (alkoholische 10proz. Diphenylaminlösung : 20 ccm + Eisessig : 60 ccm + konz. Salzsäure 120 ccm) nicht mehr Färbungen geben. Rohrzucker gibt aber nach dieser Behandlung eine Blaufärbung mit dem Diphenylaminreagens, die bei Vorliegen von 0,1% Rohrzucker schon sehr stark ist. Man nimmt am besten zu der Reaktion Erdalkalien, die bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd schwer lösliche oder unlösliche Superoxyde geben, die den Sauerstoff langsam und gleichmäßig abgeben[1]). Über den Nachweis von Rohrzucker in Wein nach Rothenfusser[2]) mittels Diphenylamin s. die Arbeit von Schaffer und Philippe[3]). Nachweis in Milch[4]). In Nahrungsmitteln[5]).

Nachweis der Bestimmung mittels Invertin: Für den Nachweis bzw. Bestimmung des Rohrzuckers eignet sich ein Invertinpräparat aus Oberhefe. Das unter der Bezeichnung „Bäckerhefe" käufliche Produkt genügt vollständig für diese Zwecke. Nachdem man die Hefe mit wenig sterilisiertem Wasser angerührt und rasch abgesogen hat, rührt man dieselbe mit dem 8—10fachen Gewicht Alkohol von 95% an und läßt hierauf das Gemisch 12—15 Stunden absetzen. Man saugt alsdann die Masse auf einem Büchnerschen Filter mit der Pumpe ab, wäscht sie aus, indem man allmählich wenig Alkohol von 95% und dann Äther zufügt, und trocknet sie schließlich bei 30—35° im Trockenschrank. Das getrocknete Produkt hält sich hierauf lange Zeit, geschützt vor Feuchtigkeit, in einer gut verschlossenen Flasche[6]).

Es ist unbedingt nötig, daß die angewendete Hefe frisch ist, da dieselbe im verdorbenen Zustande oder wenn sie von Bakterien oder Schimmelpilzen befallen ist, außer Invertin noch Amylase, Maltase und oft noch andere Fermente enthält, die alle befähigt sind, auch noch auf andere Polysaccharide zu reagieren als auf Rohrzucker.

Man darf daher keine Hefe anwenden, die an der Luft getrocknet ist, da diese Hefe beim Trocknen einen käseartigen Geruch annimmt, welcher anzeigt, daß sich Bakterien entwickelt haben, was auch durch das Mikroskop bestätigt werden kann. Durch Maceration einer derartig getrockneten Hefe mit Wasser erhält man einen Auszug, der aus Amygdalin Mandelnitrilglucosid[7]) bildet. Die Reaktion ist durch ein Ferment veranlaßt, das weder in der frischen Hefe, noch in der nach obigen Angaben behandelten und getrockneten Hefe enthalten ist.

Zum Gebrauch kann man 1 g mit 100 ccm Wasser, welches mit Thymol gesättigt ist, anreiben. Nach dem Filtrieren erhält man eine klare, sehr wirksame Lösung von Invertin, die sich über eine Woche lang hält. Man kann auch mit Vorteil das trockene Präparat selbst anwenden, da die Hefe jede Lebensfähigkeit verloren hat. Man fügt es dann direkt der Flüssigkeit zu, in der man den Rohrzucker nachweisen will, die zuvor mit einem geeigneten Antisepticum versetzt sein muß.

Das so dargestellte Invertinpräparat enthält keine Amygdalase, indem es kein Amygdalin hydrolysiert. Bei Benutzung von Invertinpräparaten muß man sich immer von der Abwesenheit der Amygdalase überzeugen[8]).

Anwendung des Invertins[9]): Man teil die zu prüfende Lösung in zwei Teile: den einen A von 50 ccm, welcher als Vergleichsobjekt dient, und den anderen B von 200 ccm. Man bringt diese Flüssigkeiten in kleine Flaschen, die fest mit einem Korkstopfen verschlossen werden können. Zu der Lösung B fügt man 1 g Hefepulver und stellt die beiden Flaschen in einen Brutschrank, dessen Temperatur auf 25—30° reguliert ist. Nach Verlauf von 2 Tagen führt man den ersten Versuch aus. Hierzu entnimmt man jeder Flasche 20 ccm Flüssigkeit und fügt 4 ccm Bleiessig zu, eine Menge, die im allgemeinen zur Klärung genügt. Hierauf wird filtriert und im 2-Dezimeter-Rohr polarisiert. Wenn Rohrzucker vorhanden ist, so wird derselbe in der Flüssigkeit B hydrolytisch gespalten sein, infolgedessen wird das Polarimeter

---

[1]) S. Rothenfusser, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, 93—104, 558—570 [1912].

[2]) S. Rothenfusser, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **18**, 135—155 [1909]; **19**, 261—265 [1910]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 936.

[3]) F. Schaffer u. E. Philippe, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **1**, 303—311 [1911].

[4]) S. Rothenfusser, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. **19**, 465—475 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 112.

[5]) André F. Vollant, Annales des Falsifications **4**, 504—509 [1911].

[6]) E. Bourquelot, Archiv d. Pharmazie **245**, 166 [1907].

[7]) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1509 [1895].

[8]) E. Bourquelot u. H. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 246 [1912].

[9]) E. Bourquelot, Archiv d. Pharmazie **245**, 164 [1907].

für diese Flüssigkeit einen Umschlag nach links im Vergleich zu der Flüssigkeit A anzeigen. Um jeden Zweifel in dieser Beziehung zu beseitigen, vervollständigt man den Versuch noch in folgender Art. Man bestimmt den reduzierenden Zucker in den beiden Flüssigkeiten und findet aus der Differenz die Menge von reduzierendem Zucker, welche durch die Einwirkung des Invertins gebildet ist. Indem man diesen Zucker als Invertzucker betrachtet, berechnet man zunächst die Menge Rohrzucker, welche demselben entspricht, hierauf die Drehungsänderung, welche die Hydrolyse dieser Rohrzuckermenge hervorrufen muß. Der durch Rechnung erhaltene Wert muß mit der beobachteten Drehungsänderung gleich sein. Dies ist der häufigste Fall; wenn jedoch ausnahmsweise diese beiden Werte verschieden sind, so muß man annehmen, daß das untersuchte Organ eine der Rohrzuckerkombinationen (Raffinose, Gentianose, Stachyose) enthält. Aus dem Gesagten ist klar, daß der Nachweis des Rohrzuckers auch auf seine quantitative Bestimmung angewendet werden kann. Es genügt hierzu, von neuem tägliche Versuche anzustellen, bis die hydrolytische Wirkung des Invertins beendet ist, wovon man versichert ist, wenn zwei aufeinander folgende Versuche dieselben Resultate geben. Eine haltbare, nicht reduzierende Invertaselösung mit einem meistens zu vernachlässigenden Drehungsvermögen stellt man dar, indem man 5 Pfund zerkleinerte Hefe mit 30 ccm Chloroform verschlossen bei 20° über Nacht stehen läßt, die Flüssigkeit durch ein gut getrocknetes Filter filtriert, sie mit Bleiacetat vollständig fällt und mit Calciumoxalat von überschüssigem Blei befreit; das mit Toluol versetzte Filtrat wird 2—3 Tage unter Verwendung fließenden Wassers dialysiert und nach dem Filtrieren unter Toluol aufbewahrt. Die Invertase wirkt nur in saurer Lösung, doch wird sie schon durch verdünnte Mineralsäuren wieder stark gehemmt; man muß daher in verdünnter wässeriger Lösung arbeiten [1]).

Die Anwendung von Invertase zur Rohrzuckerbestimmung in Melassen nach Clerget ergibt erheblich höhere Werte als die Anwendung von Salzsäure. Vermeidet man aber beim Arbeiten mit Salzsäure nach Herzfeld den durch den Einfluß optisch-aktiver Nichtzuckerstoffe entstehenden Fehler, indem man anstatt der Polarisation in basischem Bleiacetat die direkte Polarisation anwendet, so erhält man die gleichen Werte wie mit Invertase [2]).

Rohrzucker kann man neben anderen Zuckern polarimetrisch nachweisen z. B. in Melassen, indem man die Lösung in $^1/_{10}$ n-Alkali 24 Stunden bei 37° stehen läßt. Dabei verlieren die übrigen Zucker außer Rohrzucker und Raffinose ihr Drehungsvermögen, so daß diese beiden Zucker polarimetrisch zu ermitteln sind [3]). Die Methode erlaubt noch den Nachweis von 0,2% Rohrzucker im Harn [4]). Bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Verfärbung der Lösungen beim Arbeiten nach dem Verfahren von Jolles nicht auf, und deshalb ist die Bestimmung des Drehungsvermögens besser auszuführen. Die Abnahme des Drehungsvermögens der vorhandenen reduzierenden Zucker wird durch Luftzutritt beschleunigt, wobei zugleich eine geringe Verfärbung hervorgerufen wird [5]). Wenn die Lösungen gelb gefärbt sind, versetzt man die mit Essigsäure neutralisierte Lösung mit 50proz. Quecksilberacetatlösung bis ein Niederschlag entsteht, und versetzt das Filtrat mit einer 25proz. Lösung von Phosphorwolframsäure ebenfalls bis ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat wird dann polarisiert [6]). Die Methode von Jolles wurde von Hirschberg [7]) für die Untersuchung von Harn, Speichel oder anderen Sekreten vorgeschlagen. Gerade bei Harn kann die Methode aber unrichtige Resultate liefern [8]).

Nach Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf das Zuckergemisch wird mit Essigsäure neutralisiert und polarisiert [9]). Das Verfahren ist nur in Abwesenheit von Maltose anwendbar [10]). Wechsler [11]) hat ein gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung

[1]) C. S. Hudson, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 526—527; Chem. Centralbl. **1910**, II, 111; Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **2**, 143—146 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1327.

[2]) James P. Ogilvie, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **30**, 62—64 [1911]; Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 509—518.

[3]) Adolf Jolles, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **39**, 698—703 [1910].

[4]) Adolf Jolles, Biochem. Zeitschr. **43**, 56—64 [1912].

[5]) Bruno Bardach u. Siegmund Silberstein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 540—543 [1911].

[6]) Adolf Jolles, Pharmaz. Centralhalle **53**, 1088—1089 [1912]; Apoth.-Ztg. **27**, 759 [1912].

[7]) Leonhard K. Hirschberg, Berliner klin. Wochenschr. **49**, 409 [1912].

[8]) Adolf Jolles, Berliner klin. Wochenschr. **49**, Nr. 16 [1912].

[9]) P. Lemeland, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **28**, 275 [1912].

[10]) P. Lemeland, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 298—302 [1910]; Annales de chim. analyt. appl. **15**, 415—419 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1688.

[11]) Adolf Wechsler, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 683—703 [1912].

des Rohrzuckers durch Oxydation mit Chromsäure ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung des Rohrzuckers auf nassem Wege mittels eines Gemisches aus Chromsäure und Schwefelsäure und der Bestimmung der Menge der entstandenen Kohlensäure aus dem Unterschiede des Gewichtes des fertig beschickten Apparates („Oxydimeter") vor und nach der Verbrennung. Da das Verfahren nur brauchbar ist bei Abwesenheit anderer organischer Substanzen, so können entweder nur reine Rohrzuckerlösungen verwendet werden oder solche Lösungen, in denen durch entsprechende Fällungsmittel der Rohrzucker von allen begleitenden organischen Nichtzuckern völlig befreit wurde.

Über die Bestimmung in der Rübe[1]).

Die bei der Rohrzuckerfabrikation üblichen Rohrzuckerbestimmungsverfahren hat Fribourg[2]) nachgeprüft und die erhaltenen Resultate miteinander verglichen.

Bestimmungen von Rohrzucker in der Bagasse und im Zuckerrohre hat Pellet[3]) veröffentlicht. In Rohrzuckererzeugnissen[4]). Bestimmungen in kondensierter Milch[5]) und in Kindermehlen usw.[6]) hat Fellenberg ausgeführt. Einen Beitrag zur Bestimmung des Rohrzuckergehaltes in der kondensierten Milch hat Nowak[7]) veröffentlicht. Polarimetrische Bestimmung in Honig[8]). Refraktometrische Bestimmungen der Trockensubstanz von Zuckerlösungen hat Staněk[9]) ausgearbeitet. Hilfstabellen zur Berechnung des wahren Zuckergehaltes auf Grund der Dichtebestimmung der Lösungen hat Domke[10]) ausgearbeitet. Über Graduierung der Saccharimeter hat François[11]) veröffentlicht. Versuche mit einem Präzisionsgärungssaccharometer[12]) hat Toggenburg veröffentlicht. Polarimetrische Bestimmung von Gemischen von Rohrzucker und Maltose[13]) hat Pieraerts ausgeführt. Unterwirft man ein Gemisch von Rohrzucker und Lactose der Einwirkung der bulgarischen Mikrobe in einer Abkochung aus getrockneten Weizenkeimen mit 1% Pepton und 3% Calciumcarbonat, so bleibt der Rohrzucker intakt, dagegen wird die Lactose vergoren[14]).

---

[1]) P. Ferman, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 1198 [1910]. — A. Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1909**, 627—639; Chem. Centralbl. **1909**, II, 657. — W. D. Horne, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1909**, 639—644; Chem. Centralbl. **1909**, II, 658. — Arm. Le Docte, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **27**, 180—190 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 205. — Vl. Staněk, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **34**, 161—163 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 480. — Vl. Staněk u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **34**, 625—628 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 915. — L. Radlberger, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 889—898 [1911]. — O. Schrefeld, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 982—989; Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 704—708 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 106. — Robert Chapelle, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **29** 452—462 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 950. — Emile Saillard, Rev. gén. de chim. pure et appl. **15**, 1—3 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 856. — H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **30**, 328—333, 333—334, 335—337 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 745. — Emile Saillard, Rev. gén. de chim. pure et appl. **15**, 64—66 [1912]. — F. Herles, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1913**, 149—153. — F. Strohmer, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1913**, 1—6. — Emile Saillard, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1913**, 6—10. — Fr. Sachs, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1913**, 11—14. — H. C. Prinsen-Geerligs, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1913**. 15—31. — A. Hogh Bryan, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1913**, 31—34.

[2]) C. Fribourg, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **30**, 312—327 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 744.

[3]) H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **30**, 305—312 [1912]; Chem. Centralblatt **1913**, I, 744.

[4]) Wm. E. Cross, Louisiana Bull. Nr. 135, Dez. 1912; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1466.

[5]) Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **3**, 317—327 [1912].

[6]) Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **3**, 327—335 [1912].

[7]) H. Nowak, Zeitschr. f. analyt. Chemie **51**, 610—614 [1912].

[8]) E. J. Sarin, Zeitschr. f. analyt. Chemie **52**, 367—371 [1913].

[9]) Vl. Staněk, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **35**, 187—199 [1911]. — G. Fouquet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **26**, 812—816 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I. 1673.

[10]) Domke, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 302—311. — O. Schrefeld, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 312—318.

[11]) L. François, Rev. gén. de chim. pure et appl. **16**, 81—85 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1486.

[12]) Toggenburg, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **48**, 531—533 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1087.

[13]) J. Pieraerts, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **26**, 650—652 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1608.

[14]) L. Margaillan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 45—47 [1910].

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 391): Hefenauszug und ein entsprechendes Enzym aus Aspergillus niger synthetisieren in Gegenwart von Phosphaten, Phosphorsäureester, und zwar bis zum völligen Verschwinden der Phosphationen. Dabei entsteht dasselbe Produkt wie aus Glucose (s. dort)[1].

Nur Invertin enthaltende Schimmelpilze sind imstande, Rohrzucker zu assimilieren[2].

Es scheint, daß der Rohrzucker ein notwendiges Prinzip für den Stoffwechsel in den chlorophyllhaltigen Pflanzen ist, da derselbe konstant in allen Organen gefunden wurde, und zwar sowohl in denen, wo sich die Reservenährstoffe anhäufen, als auch in denen, wo die Assimilation stattfindet[3]. Ist das geeignetste Material zum Aufbau der Erbsenkeime[4]. Entstärkte Blätter von Beta vermögen Rohrzucker aus den Lösungen aufzunehmen und daraus Stärke zu bilden[5]. Erleidet in der Wurzel von Gentiana lutea große Schwankungen. Der Zucker nimmt gegen das Ende der Vegetation stark zu und verschwindet ebenso wie der größte Teil der Gentianose zu Beginn des Frühlings, wenn die Vegetation von neuem einsetzt[6]. Während des Reifens der Ananasfrüchte findet ohne erhebliche Steigerung des Gesamtzuckers eine Umwandlung des reduzierenden Zuckers in Rohrzucker statt[7]. Der Rohrzuckergehalt des Maisstengels läßt sich nach Entfernung der noch unreifen Kolben derartig (12—14%) steigern, daß seine Verarbeitung auf Zucker lohnend wird[8]. Unter ungünstigen klimatischen Bedingungen kann man im Saft des kastrierten Mais 10% Rohrzucker finden. Der Mais mit süßen Samen hat stets mehr Rohrzucker in Prozenten ergeben als gewöhnlicher Mais, indessen steht zu befürchten, daß die Ausbeute in absolutem Gewicht ungenügend ist[9].

Den Einfluß des Abblattens auf den Zuckergehalt der Zuckerrübe[10] haben Strohmer, Briem und Fallada untersucht. Den Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe im ersten Vegetationsjahr und seine Beziehungen zum Zuckergehalt der Wurzeln[11] haben Andrlik und Urban verfolgt. Vergleichende Sortenanbauversuche mit Futterrüben[12] haben Vañha und Kyas angestellt. Vegetationsjahre und ihre Beziehungen zum Zuckergehalte der Wurzeln[13]. Über den Zuckergehalt der Rüben bei Anwendung von Stickstoffdünger hat Briem[14] Versuche angestellt. Vererbung des Zuckergehaltes bei der Zuckerrübe[15]. Zusammensetzung der Reinasche der Wurzeln und des Krautes der Zuckerrübe und deren Zusammenhang mit dem Zuckergehalte[16]. Einfluß der Selbstbefruchtung auf die Degeneration der Zuckerrübe[17]. Eine Kochsalzdüngung wirkt nicht unbedingt schädlich auf den Zuckergehalt der Zuckerrübe, so lange sie keine Zunahme des Natrongehaltes in der Wurzel und in der ganzen Pflanze hervorruft[18]. Zuckergehalt der Zuckerrübe nach Düngewirkung des Chilisalpeters, Kalksalpeters

---

[1] Hans Euler u. Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 15—28 [1911].
[2] G. E. Ritter, Biochem. Zeitschr. **42**, 1—6 [1912].
[3] E. Bourquelot, Archiv d. Pharmazie **245**, 164—171 [1907].
[4] W. Zaleski u. N. Tutorski, Biochem. Zeitschr. **43**, 7—9 [1912].
[5] W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.
[6] Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 294—305 [1911].
[7] W. P. Kelley, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **3**, 403—405 [1911].
[8] Géza Doby, Chem.-Ztg. **34**, 1330—1331 [1910].
[9] Ph. de Vilmorin u. F. Levallois, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **13** 294—304 [1913].
[10] F. Strohmer, H. Briem u. O. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft **37**, 175—186 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 437.
[11] K. Andrlik u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **32**, 559—575 [1908]; Chem. Centralbl. **1908** II, 436.
[12] Johann J. Vañha u. Otto Kyas, Zeitschr. f. landwirtschaft. Versuchswesen in Österreich **11**, 864—86. [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 396.
[13] K. Andrlik u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 221—240 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 682.
[14] H. Briem, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 391—394 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I. 1188.
[15] K. Andrlik, V. Bartoš u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 345—357 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1189.
[16] K. Andrlik u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 418—438 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1587.
[17] K. Andrlik, V. Bartoš u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 409—418 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1587.
[18] K. Andrlik u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 477—485 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II 232.

und Stickstoffkalkes[1]). Düngewirkung von Koch- oder Viehsalz[2]). Der Zuckergehalt der Zuckerrübe ist schon eine ererbt erbliche Eigenschaft geworden, die unabhängig von Standort, Düngung usw. ist, und auch durch weitgehende klimatische Einflüsse auf eine Zwischengeneration nicht geändert wird[3]). Den Einfluß der Fremdbestäubung durch Futterrübe auf den Zuckergehalt der Nachkommenschaft der Zuckerrübe haben Andrlik, Bartoš und Urban[4]) untersucht. Versuche über den Zuckergehalt verschiedener Rübensorten unter verschiedenen Bedingungen des Bodens, des Klimas usw. haben Tracy und Reed[5]) angestellt. Die Verschiedenheit des Zuckergehaltes der Rübenstämme und Individuen haben Andrlik, Bartoš und Urban[6]) verfolgt. Mehrjährige Versuche über das Verhältnis zwischen dem Gewichte der Trockensubstanz der Blätter und der Menge des in der Rübe abgelagerten Zuckers haben ergeben, daß dasselbe zu Beginn der Vegetation sich von 0,5—1,0% bewegt und bei der Fechsung 2—4% erreicht. Das Maximum der zuckerbildenden Kraft des Krautes liegt in der Mitte Juli, wo 100 g Krauttrockensubstanz täglich 4,3—4,8 g Zucker produzieren. Nach Abbrechen von vorhandenem Kraut hat neugebildetes Blattwerk größeres Zuckerbildungsvermögen als unbeschädigtes Kraut zur selben Zeit. In verschiedenen Jahrgängen sind die verschiedenen Vegetationsbedingungen von großem Einfluß auf die Zuckerkapazität des Krautes[7]). Wenn auch keine völlige Regelmäßigkeit im Verhältnis zwischen Gehalt an Zucker und an Kaliumoxyd im Zuckerrohrsaft besteht, so kann man doch einen Zusammenhang derart finden, daß ein an Zucker reiches Rohr einen Saft liefert, der viel weniger Kaliumsalze besitzt als ein von einem geringwertigen Zuckerrohre stammender Saft. Von großem Einflusse hierauf sind die Art des Bodens, des verwendeten Düngemittels, der Regenmenge u. a., nicht weniger aber auch die Art des Zuckerrohres selbst, da gewisse Sorten aus demselben Boden mehr Kaliumsalze aufzunehmen vermögen als andere. Im allgemeinen wird Rohr, das am wenigsten Kaliumsalze aufgenommen hat, die besten Ergebnisse liefern, hinsichtlich des Gehaltes des Saftes an Zucker und des Reinheitsquotienten des Saftes. Bei Züchtungsversuchen sind diejenigen jungen Pflanzen zu bevorzugen, die am wenigsten Kaliumsalze enthalten[8]). Infolge Wassermangels nehmen die Rüben zu große Mengen löslicher Salze, besonders Kalium auf. Solche Rüben enthalten sehr wenig Zucker[9]). Zwischen Zuckergehalt und Gehalt an Calcium, Natrium und Phosphorsäure in der Zuckerrübe wurde keine Gesetzmäßigkeit gefunden[10]). Durch eine ziemlich bedeutende Zuckergabe auf den benutzten Boden ließ sich keine nennenswerte Ertragssteigerung bei Hafer und Rüben erreichen[11]). Versuche über den Einfluß des Zuckergehaltes der Zuckerrübe bei der Einwirkung verschiedener Stickstoffdünger haben Krüger, Wimmer, Geisthoff, Ringleben und Rosenthal angestellt[12]). Rüben, denen Kali zugeführt war, entwickelten sich erheblich besser und bildeten in ihren Wurzeln fast 100 mal mehr Zucker als solche Rüben, die alle übrigen Nährstoffe in gleicher Menge, aber kein Kali erhalten hatten[13]). Über die Veränderungen des Rohrzuckergehaltes durch die Einwirkung der Phosphorsäure haben Wilfarth, Roemer, Wimmer, Geisthoff, Ringleben und Bufleb untersucht[14]). Zufuhr von Sauerstoff ist nach Boysen-

[1]) Josef Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 535—547 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 648.

[2]) Heinrich Mette, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 620—621 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 649.

[3]) F. Strohmer, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **39**, 919 [1910].

[4]) K. Andrlik, V. Bartoš u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **35**, 1—10 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1559.

[5]) J. E. Tracy u. Joseph F. Reed, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 1—9; Chem. Centralbl. **1910**, I, 858.

[6]) K. Andrlik, V. Bartoš u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **34**, 221—237 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 859.

[7]) K. Andrlik u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **34**, 335—345 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1268.

[8]) H. C. Prinsen-Geerligs, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **28**, 1036—1040 [1911].

[9]) Oswald Claassen, Chem.-Ztg. **34**, 1329 [1911].

[10]) Alexander Floderer u. Alexander Herke, Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **40**, 385—397 [1911].

[11]) Th. Pfeiffer u. E. Blanck, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **78**, 375—388 [1912].

[12]) W. Krüger, G. Wimmer, G. Geisthoff, O. Ringleben u. L. Rosenthal, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1171—1192.

[13]) Julius Stoklasa, Zeitschr. f. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich **15**, 737—754 [1912].

[14]) H. Wilfarth, H. Roemer, G. Wimmer, G. Geisthoff, O. Ringleben u. H. Bufleb, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1037—1107 [1912].

Jensen[1]) eine notwendige Bedingung für die Bildung des Rohrzuckers im pflanzlichen Organismus, da die Rohrzuckerkonzentration in einer Wasserstoffatmosphäre abnimmt und wieder vergrößert wird, wenn atmosphärische Luft aufs neue zugeführt wird. Die Wirkung des Sauerstoffs ist eine indirekte, indem durch Sauerstoffzufuhr der Respirationsprozeß ermöglicht wird[1]).

Der Zucker strömt nach den Untersuchungen von Ruhland[2]) nicht als Rohrzucker, sondern als Invertzucker der Wurzel der Rübe zu, um dort erst zu Rohrzucker umgewandelt zu werden. Auf dem Wege von der Spreite basalwärts in den Blattstiel wandert neben Invert- auch Rohrzucker; der Übertritt in die Wurzel erfolgt aber lediglich als Invertzucker. Der Zucker wandert in der zweiten Vegetationsperiode innerhalb der Wurzel als Rohrzucker und wird erst beim Eintritt in die Blätter gespalten. In den Achsen der blütentragenden Langsprosse steigt sehr wahrscheinlich ein Rohrzuckerstrom aufwärts. Erst in den jungen Blüten findet eine weitere Inversion statt[2]).

Nach dem mikrochemischen Osazonverfahren angestellten Untersuchungen[3]), die aber nicht einwandfrei sind[4]), enthält das Mesophyll der Blätter von Beta vulgaris nur Glucose; der Auswanderung dieser in die Nerven folgt sekundär das Auftreten der Fructose. Der Rohrzucker bildet sich später als diese beiden Monosacchariden, und zwar ausschließlich in den Blattnerven, und scheint als solcher in die Wurzel zu wandern[3]). Der Zuckergehalt der Rüben nimmt während der Lagerungszeit in den Mieten stark ab. Der absolute oder wahre Verlust an Zucker wird durch die Atmung der lebenden Rübe hervorgerufen. Die Veratmung des Rohrzuckers geht über den Invertzucker als Zwischenprodukt. Die Bildung des Invertzuckers geschieht zwar äußerst langsam, aber doch schneller als die Veratmung, so daß sich Invertzucker mit der Zeit in der Rübe ansammelt. Die Stärke der Atmung ist völlig von individuellen Eigenschaften abhängig und wird innerhalb dieser durch äußere Einflüsse, wie Temperatur und Luftzufuhr, beeinträchtigt[5]).

Die im Großen durchgeführten Versuche zeigen, daß auch teilweises Abblatten für die Zuckerrübe schädlich ist, und daß ein frühzeitig erfolgendes teilweises Abblatten den Wurzel- und Zuckerertrag stärker herabsetzt als ein später erfolgendes; ein zeitiges Entfernen von Blättern schädigt mehr den Wurzelertrag, ein späteres mehr den Zuckerertrag[6]). Farbige Rübenformen, die als Folge von Selbstbestäubung zwischen Kulturen reiner Zuckerrübe auftreten, stehen mit ihrem Zuckergehalte in der Mitte zwischen Zuckerrübe und Futterrübe, nähern sich aber mehr den ersteren. Diese weißen und farbigen atavistischen Rüben stimmen in ihrem Zuckergehalte und anderen Eigenschaften auffallend mit jenen der Bastardrüben überein, die als Folge von Befruchtung der Zuckerrübe (Mutterrübe) durch Futterrübe entstehen[7]).

Die zweijährige Samenrübe erzeugt in ihren Assimilationsorganen während ihres Wachstums Zucker, der nicht nur in den Stengeln, sondern auch in der Wurzel, sowie in etwaigen Neubildungen derselben zur Aufspeicherung gelangt[8]).

Nach Gutzeit[9]) soll der Rohrzucker der Zuckerrübe bereits als solcher im Rübenblatte gebildet werden und auch in dieser Form in die Wurzel wandern. Seine Befunde sind aber hauptsächlich auf theoretische Erwägungen aufgebaut. Nach experimentell begründeten Tatsachen wandert der Zucker als Monosaccharid aus den Blättern in die Wurzel und wird erst hier zu Rohrzucker kondensiert[10]).

---

[1]) P. Boysen-Jensen, Biochem. Zeitschr. **40**, 420—440 [1912].

[2]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19; Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **41**, 713—714 [1912]. — Siegfried Strakosch, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **41**, 715 [1912].

[3]) Siegfried Strakosch, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **41**, 224—227 [1912].

[4]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[5]) Gustav Friedl, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **41**, 698—712 [1912].

[6]) F. Strohmer, H. Briem u. O. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft **41**, 228—240 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 2061.

[7]) Josef Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **37**, 57—65 [1912].

[8]) F. Strohmer, H. Briem u. O. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft **40**, 857—866 [1911].

[9]) Gutzeit, Naturwissenschaftl. Zeitschr. f. Forst- u. Landwirtsch. **9**, 481 [1911].

[10]) Flodereru. Herke, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 385 [1911]. — F. Strohmer, H. Briem u. O. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 857—866 [1912].

Das Gewicht der Zuckerrübenwurzel ist ein von der Fluktuationsvariabilität beherrschtes Merkmal und unterliegt dem Quetelet-Galtonschen Gesetze. Die Spannung der Variabilität des Wurzelgewichtes ist bedeutend größer als diejenige des Zuckergehaltes. Die Variabilität des Wurzelgewichtes ist nicht für jeden Stamm die gleiche. Einem jeden Gewichte eines Individuums des betreffenden Stammes entspricht ein bestimmter, in den Grenzen der Variabilität des Zuckergehaltes dieses Stammes liegender Zuckergehalt und umgekehrt; gleichen Gewichten der Rübenwurzeln entspricht mithin keineswegs ein gleicher Zuckergehalt und umgekehrt. Das Korrelationsgesetz, nach dem mit steigendem Gewichte der Rübenwurzeln ihr Zuckergehalt sinkt, hat bei den einzelnen Stämmen keine allgemeine Gültigkeit[1]). In Futterrüben wandelt sich bei der Samenbildung der ganze Rohrzucker in Invertzucker um, während man in gleichem Falle bei Zuckerrüben nur unbedeutende Mengen von Invertzucker antrifft. In beiden Fällen nimmt aber der Gehalt an Zucker und an Trockensubstanz allmählich ab, bis er einen äußerst geringen Wert erreicht hat, der anscheinend zum Gedeihen der Pflanze unerläßlich ist[2]). Über die Beziehungen zwischen dem Gewicht der Zuckerrüben und der Zusammensetzung ihres Saftes haben Harris und Gortner[3]) veröffentlicht. Wird durch Endomyces javanensis nicht hydrolysiert[4]). Wird durch den Preßsaft von Aspergillus Wentii, Mucor Mucedo, Mucor corymbifer, Mucor rhizopodiformis, Mucor racemosus, Hyphomyces rosellus gespalten[5]). Die Invertase der Takadiastase wirkt am stärksten in Lösungen, in welchen die Konzentration an Wasserstoffionen nahe oder selbst etwas unterhalb derjenigen sich befindet, die der Neutralität gegenüber Helianthin (Methylorange) entspricht. In dieser Beziehung unterscheidet sich diese Invertase erheblich von derjenigen der Bierhefe und des Aspergillus niger, welche sie gegenüber Helianthin stark sauren Lösungen das Maximum der Aktivität zeigen[6]). Die Hydrolyse mit Takadiastase und mit einem sehr wirksamen Invertasepräparat aus Hefe verläuft nach der unimolekularen Reaktionsformel[7]). Die Inversion des Rohrzuckers wird ebenso durch Organextrakte[8]) und Grünmalzextrakt[9]) sehr beschleunigt. Wird durch Invertin noch in Gegenwart von 60proz. Alkohol hydrolysiert. Die Hydrolyse hört nach 15tägiger Einwirkung auf[10]). Schützt die Invertase vor der schädigenden Wirkung des Alkohols[11]). Höhere Konzentrationen von Rohrzucker als 6% üben eine Schutzwirkung gegen die Zerstörung der Invertase durch Alkohol aus[12]). Ist ohne Einfluß auf die zuckerbildende Kraft der Amylase[13]). Schützt schwach die Amylase gegen Hitze. Über den Einfluß der Säuren und Alkalien auf die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertase haben Hudson und Paine Untersuchungen angestellt[14]). Jede Säure nimmt in dem enzymatischen Vorgang bei der Aktivierung den gleichen Platz, bezogen auf die übrigen Säuren, ein, als wenn sie allein auf die hydrolysierbare Substanz einwirkt[15]). Durch Verwendung konzentrierter, sehr aktiver Invertasepräparate gelingt es, Rohrzuckerlösungen auch bei 0° nahezu momentan zu invertieren; trotzdem aber sinkt die Drehung der Lösung nicht sofort auf den konstanten, für die gebildete Menge Invertzucker sich errechnenden Wert, sondern

[1]) K. Andrlik, V. Bartoš u. J. Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **36**, 193—210 [1912].

[2]) F. Levallois, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **30**, 517—522 [1913].

[3]) J. Arthur Harris u. Ross Aiken Gortner, Journ. of Ind. and Engin. Chemistry **5**, 192—195 [1913].

[4]) Alb. Klöcker, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **32**, 400—402 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1068.

[5]) Hans Pringsheim u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 367—385 [1909].

[6]) Gabriel Bertrand, Rosenblatt u. Frau Rosenblatt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 261—263 [1913].

[7]) Alonzo Englebert Taylor, Journ. of Biol. Chemistry **5**, 405—407 [1909]; Chem. Centralblatt **1909**, I, 1389.

[8]) A. J. J. Vandevelde, Biochem. Zeitschr. **23**, 324 [1909].

[9]) A. J. J. Vandevelde, Biochem. Zeitschr. **28**, 131—133 [1910].

[10]) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 534—539 [1911].

[11]) C. S. Hudson u. H. S. Paine, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 985—989 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 968.

[12]) C. S. Hudson u. H. S. Paine, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 1350—1357 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1677.

[13]) A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].

[14]) C. S. Hudson u. H. S. Paine, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 774—779 [1910]; Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 634—641; Chem. Centralbl. **1910**, II, 194.

[15]) Gabriel Bertrand, Rosenblatt u. Frau Rosenblatt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 1515—1518 [1911].

ändert sich zuerst schnell, später nur langsam im Laufe von Stunden, um schließlich konstant zu werden, wenn die Drehung des Invertzuckers erreicht ist. Der frisch gebildete Invertzucker befindet sich also nicht in stabilem Zustande; die beste Erklärung der Tatsachen ist die, daß zuerst labile Formen der Hexosen gebildet werden (α-Glucose und α-Fructose). Der anfangs zu beobachtende rasche Drehungsabfall ist der Umwandlung der frischen Fructose in die beständige β-Form, die nachfolgende langsamere Rotationsänderung dem Übergang der α- in die β-Glucose zuzuschreiben[1]).

In 10 proz. Rohrzuckerlösungen bildet sich etwas, aber nur unbedeutend, mehr Invertzucker, wie in 5 proz.[2]). Die Quantität des gebildeten Invertzuckers wächst mit der Steigerung des Fermentes, aber nicht proportional[2]). Der Zusatz von Hefegummi zu gummifreien oder schwach gummihaltigen Invertinlösungen befördert deren Wirksamkeit in merklichem, aber nur geringem Grade[2]). Achalme und Bresson[3]) untersuchten die Rolle der Viscosität in den von der Konzentration des Rohrzuckers abhängigen Veränderungen der Invertasewirkung. Amstel und Iterson[4]) untersuchten die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Rohrzuckerhydrolyse durch die Hefeinvertase vor der Zeit, der Hefe und der Zuckerkonzentration. Über die Kinetik der Invertinwirkung auf Rohrzucker haben Michaelis und Menten[5]) Versuche angestellt. Aus den gemachten Annahmen läßt sich eine Differentialgleichung für den Gang der Rohrzuckerspaltung ableiten, deren Integral sich den Beobachtungen gut anschließt. Die Wasserstoffionenkonzentration beim Maximum der Aktivität ist $0{,}8 \cdot 10^{-3}$[6]) bei 30° in guter Übereinstimmung mit dem von Sörensen[7]) gefundenen Wert. Über das Reaktionsoptimum der Invertinwirkung hat Kanitz[8]) veröffentlicht. Als Hunde je 100 g Rohrzucker per os erhalten hatten, zeigte der eine Versuch einen deutlichen Abfall der Linksdrehung des Blutserums bzw. Plasmas. Bei dem zweiten Versuch trat dieselbe Erscheinung später ein. Vielleicht spielt hier der Umstand eine Rolle, daß das Tier vor dem Versuch 10 Tage gehungert hatte. Ein Teil des Abfalls der Drehung dürfte auch auf die Wasserzufuhr zurückzuführen sein. Jedenfalls lassen die Beobachtungen nicht auf einen Übertritt von Rohrzucker oder von größeren Mengen seiner Komponenten schließen[9]). Nach Zufuhr von reichlichen Mengen Rohrzucker an Hunde per os zeigt sich nach Zugabe von Plasma resp. Blutserum zu Rohrzucker eine deutliche Änderung des Drehungsvermögens, und gleichzeitig läßt sich die eingetretene Spaltung des Rohrzuckers auch chemisch nachweisen. Nach Zufuhr des Rohrzuckers zeigte der Harn eine deutliche Rechtsdrehung und reduzierte Fehlingsche Lösung. Rohrzucker wirkt auf den Magen direkt nicht ein und ebensowenig auf die Sekretion von Pankreassaft und Galle. Er wirkt vom Dünndarme aus so, daß er die Magenverdauung in die Länge zieht, ohne die Sekretion zu verändern. Die Verlängerung der Magenverdauung kommt so zustande, daß in die Entleerung des Magens längere Pausen eingeschaltet werden, während deren Pankreassaft und Galle sich ergießen, der Magen sich aber nicht entleert. Die Wirkung des Zuckers auf den Dünndarm beruht darauf, daß er die Resorption des Speisebreies verlangsamt und damit die Wirkung der Salzsäure verlängert. Rohrzucker wird selbst in sehr großen Quantitäten im Dünndarme vollständig oder fast vollständig resorbiert[10]). Das Plasma spaltet nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker stärker als nach der Verabreichung großer Rohrzuckermengen per os. Das Plasma von mit großen Mengen von Stärke gefütterten Tieren greift ebenfalls Rohrzucker an. Jedenfalls trat eine deutliche Änderung der Anfangsdrehung des Gemisches Plasma bzw. Serum + Rohrzucker auf. Das Drehungsvermögen änderte sich nicht so stark als nach Verabreichung von Rohrzucker[11]). Nach subcutaner Injektion von Rohrzucker tritt im Blutplasma ein Rohrzucker spaltendes

[1]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 655—664 [1909]; Chem. Centralbl. **1909** II, 1549.

[2]) Niro Masuda, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 146—151 [1910].

[3]) P. Achalme u. M. Bresson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1420—1422 [1911].

[4]) Frl. J. van Amstel u. G. van Iterson jun., Verslag d. Kon. Akad. von Wet., afd. Wis-en Natuurk. **19**, 106—118 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1075.

[5]) L. Michaelis u. Miss Maud L. Menten, Biochem. Zeitschr. **49**, 333—369 [1913].

[6]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **32**, 1220—1222 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1456.

[7]) S. P. L. Sörensen, Compt. rend. des traveaux du Laborat. de Carlsberg **8**, 132 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1577.

[8]) Aristides Kanitz, Biochem. Zeitschr. **37**, 50—51 [1911].

[9]) Emil Abderhalden u. Paul Kawohl, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **69**, 12 [1910].

[10]) Erwin Thomsen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **84**, 425—436 [1913].

[11]) Emil Abderhalden u. E. Rathsmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 367 [1910].

Ferment auf[1]). Der Erfolg der Injektion ist dann sicher, wenn man die Menge des Rohrzuckers einschränkt. Man injiziert subcutan 10 ccm einer 5- bis höchstens 10 proz. Lösung, und intravenös 2 ccm einer 5—10 proz. Lösung[2]). Nach intravenöser Injektion von Rohrzucker an Kaninchen war kein Glykogenansatz in der Leber zu beobachten[3]). Wurde Hunden oder Katzen intraperitoneal oder subcutan Rohrzucker zugeführt, so wurden in der Regel mehr als 65%, aber niemals die Gesamtmenge im Harn wieder ausgeschieden; zuweilen fand sich auch eine reduzierende Substanz im Harn vor[4]). Nach subcutaner Injektion großer Rohrzuckerwassermengen wird ein kleiner Teil des Rohrzuckers nicht mehr ausgeschieden, sondern offenbar im Körper verbrannt. Der Eiweißstoffwechsel beim hungernden Tier erfährt durch die Injektion stark hypertoner Rohrzuckerlösungen eine überaus charakteristische, besonders am Injektionstag selbst bedeutende Einschränkung, die ein Ausdruck einer durch osmotische Ausgleichprozesse verursachten Störung des Zellstoffwechsels ist, die in der gleichen Weise nach subcutaner Zufuhr hyper- oder hypotoner, organischer oder anorganischer druckunterschiedener Lösungen überhaupt zu beobachten ist. Der Fettumsatz des hungernden Tieres erfährt im Gegensatz hierzu unter dem Einfluß der Rohrzuckerinjektion eine beträchtliche Vermehrung, eine Erscheinung, die ebenfalls eine Analogie in der Wirkung druckunterschiedener Lösungen überhaupt findet[5]). In 20 von 22 Fällen wurde nach Eingabe von 100 g Rohrzucker im Harn Glucose und Rohrzucker ausgeschieden[6]). Bei Muskelruhe subcutan injizierte Rohrzuckermenge gelangt im Urin nahezu quantitativ (bis auf etwa 3%) wieder zur Ausscheidung. Unter dem Einflusse der Muskelarbeit tritt eine erhebliche Zersetzung (etwa 26%) des Rohrzuckers ein[7]). Als Glykokoll und d-Alanin mit Rohrzuckerzusatz an Hunde verfüttert wurde, fiel der im Harn ausgeschiedene Aminostickstoff erheblich, im Vergleich zu den Versuchen, wo kein Rohrzucker in Anwendung kam. Beim d-Alanin war dieser Einfluß nicht so ausgesprochen, weil bei Eingabe von d-Alanin allein schon weniger Aminostickstoff im Urin erscheint, als nach Verabreichung von Glykokoll[8]). Dialysierter Darmsaft invertiert Rohrzucker nicht mehr; Zusatz von Chloriden zu den unwirksamen Säften gibt ihnen zum Teil ihre hydrolysierende Kraft zurück[9]). Die Symptome der Parathyreoidtetanie lassen sich durch hypertonische Zuckerlösungen für verschieden lange Zeit unterdrücken[10]). Die durch 1% Guanidinchlorhydrat ausgelösten Zuckungen von Froschmuskeln in 0,6% Kochsalz oder Ringerscher Lösung werden bei Ersatz von nur 0,2% Kochsalz durch Rohrzucker derart gehemmt, daß entweder der Eintritt von Zuckungen verhindert oder bestehende Guanidinzuckungen unterdrückt werden[11]). Bei künstlich erhöhter Körpertemperatur wird nach subcutaner Injektion an Kaninchen für die Zellen der Organismus angreifbar, während in normalem Zustande diese Zersetzungsfähigkeit nicht zutage tritt[12]). Einmaliges Passieren von Rohrzuckerlösung durch die Honigblase der Bienen hatte eine Inversion von etwa 80% bewirkt[13]). Nach Finkelstein[14]) können Zuckerlösungen bei Kindern und Säuglingen Fieber erzeugen. Dasselbe erfolgt nach Bingel[15]) auch bei Erwachsenen. Zuckerlösungen erzeugen häufig höhere und länger dauernde Fiebererscheinungen als mit Kochsalzlösungen. Fundulusfische, die in Lösungen von Rohrzucker in einer $^1/_8$ Mol.-Lösung von Kochsalz, Kaliumchlorid und Calciumchlorid gebracht wurden, lebten länger als Kontrolltiere in den gleichen Zuckerlösungen ohne Salzzusatz. Die giftige Wirkung der Zuckerlösungen kommt größtenteils nicht den

---

[1]) Ernst Weinland, Zeitschr. f. Biol. **47**, 279 [1905]. — Emil Abderhalden u. Georg Kapfberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 25 [1910].

[2]) Emil Abderhalden u. Georg Kapfberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 25 [1910].

[3]) Kuniomi Ishimori, Biochem. Zeitschr. **48**, 332—346 [1913].

[4]) Lafayette, B. Mendel u. Israel S. Kleiner, Amer. Journ. of Physiol. **26**, 396—406 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1235.

[5]) Ernst Heilner, Zeitschr. f. Biol. **56**, 75—86 [1911].

[6]) J. Le Goff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1785—1787 [1911].

[7]) Hohlweg, Zeitschr. f. Biol. **55**, 396—408 [1910].

[8]) Emil Abderhalden u. Joseph Markwalder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 75 [1911].

[9]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **40**, 357—369 [1912].

[10]) A. J. Carlson u. Clara Jacobson, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 133—160 [1911].

[11]) V. E. Henderson, Centralbl. f Physiol. **24**, 519—523 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1550.

[12]) H. Hohlweg u. F. Voit, Zeitschr. f. Biol. **51**, 491—510 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 567.

[13]) A. Korndoerfer, Apoth.-Ztg. **26**, 659 [1911].

[14]) Finkelstein, Deutsche med. Wochenschr. **1909**, 491.

[15]) Adolf Bingel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 1—27 [1910].

Zuckern selbst, sondern den durch bakterielle Tätigkeit aus ihnen gebildeten Säuren zu. Wurden die Zuckerlösungen, in welchen die Fische sich befanden, täglich erneuert und so die Vermehrung der Bakterien in den Lösungen eingeschränkt, so erwiesen sich die Lösungen für die Fische als verhältnismäßig harmlos[1]). Die antiseptische Wirkung des Rohrzuckers erklärt sich durch die Leichtigkeit, mit der die Mikroben in den konz. Lösungen dieser Stoffe der Plasmolyse anheimfallen, d. h. einen Teil ihrer wesentlichen Bestandteile (Stickstoff, Phosphorsäure und Kali) an diese Lösungen abgeben, wodurch sie geschwächt und in ihrer Vermehrung beeinträchtigt werden[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 392): Über Dichte von Rohrzuckerlösungen[3]). Über die Löslichkeit des Rohrzuckers in Wasser und in Sirup von verschiedenen Reinheitsquotienten hat Höglund Versuche angestellt[4]). Kontraktion während des Auflösens im Wasser[5]). Über die spontane Krystallisation des Rohrzuckers hat Fouquet[6]) Versuche angestellt. Über die Adsorption von Rohrzucker durch Blutkohle haben Wiegner und Burmeister[7]) Versuche angestellt. Für Zuckerlösungen hat Schönrock[8]) die Brechungsexponenten ermittelt. Das Molekulargewicht des Rohrzuckers, aus den Dampfdrucken der wässerigen Lösungen ermittelt, nimmt mit abnehmender Konzentration ab. In allen Fällen differieren die berechneten Molekulargewichte sehr stark von den normalen Werten[9]). Messungen des osmotischen Druckes in wässerigen Lösungen haben Morse und Holland[10]) ausgeführt. Alle Rohrzuckerlösungen gehorchen in der Konzentration 0,1—1,0 gewichtsnormal zwischen 0 und 25°, alle $^1/_{10}$ n-Lösungen zwischen 30 und 60°, und alle $^2/_{10}$ n-Lösungen zwischen 50 und 60° genau dem Gay-Lussacschen Gesetze für Gase; das Verhältnis vom osmotischen Druck zum Gasdruck ist innerhalb dieser Grenzen konstant. Zwischen 25 und 30° beginnt das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck bei allen Konzentrationen, in verdünnten Lösungen aber verhältnismäßig rascher, abzunehmen. Diese Abnahme zwischen 25 und 30° setzt sich bei höheren Temperaturen fort, bis der osmotische Druck dem berechneten Gasdruck des gelösten Stoffes gleich wird[11]). Eine sehr große Anzahl Messungen des osmotischen Druckes von Zuckerlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zeigen, daß mit Ausnahme der $^1/_{10}$ n-Lösung bei 0° alle Lösungen von 0,1—1,0 g Molekulargewicht Rohrzucker in 1000 g Wasser zwischen 0 und 25° dem Gay-Lussacschen Gesetze, angewandt auf den osmotischen Druck, folgen: das Verhältnis von osmotischem Druck zum Gasdruck ist konstant[12]). Die Viscosität von Rohrzuckerlösungen[13]) und von Gemischen von

---

[1]) Jacques Loeb, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 415—420 [1912].

[2]) L. Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 790—792 [1912]; Bull. de la Soc. chim. [4] **11**, 952—953 [1912].

[3]) Sidersky, Die Dichten der Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen. Deutsch und Französisch. Braunschweig 1908. — Emil Saillard, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1909**, 1000—1007; Chem. Centralbl. **1910**, I, 479. — K. von Buchka, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1909**, 1007—1010; Chem. Centralbl. **1910**, I, 480. — Frederik Schwers, Journ. Chem. Soc. **99**, 1478—1486 [1911]. — F. Schwers, Recueil de traveaux chim. des Pays-Bas **30**, 225—238 [1911]; Bull. de l'Acad. royal Belgique, Classe des sciences **1911**, 503—517.

[4]) Axel Th. Höglund, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1118—1127 [1912].

[5]) R. Olizy, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **27**, 60—69 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1699. — G. Fouquet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **26**, 798—812 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1672; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **27**, 545—549 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 867.

[6]) G. Fouquet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 280—282 [1910].

[7]) Georg Wiegner u. Frerik Burmeister, Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide **8**, 126 bis 133 [1911].

[8]) Otto Schönrock, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 421—425.

[9]) Francis C. Krauskopf, Journ. of Physical Chemistry **4**, 489—508 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 714.

[10]) H. N. Morse u. W. W. Holland, Amer. Chem. Journ. **41**, 257—274 [1909]; Chem. Centralb. **1909**, I, 1858. — H. N. Morse u. H. V. Morse, Amer. Chem. Journ. **39**, 667—680 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 400. — H. N. Morse u. B. Mears, Amer. Chem. Journ. **40**, 194—213 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1164. — H. N. Morse u. W. W. Holland, Amer. Journ. of Physiol. **41**, 1—19 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 914.

[11]) H. N. Morse, W. W. Holland, C. N. Myers, G. Cash u. J. B. Zinn, Amer. Chem. Journ. **48**, 29—94 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1274.

[12]) Eugène Fouard, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 637—646 [1911].

[13]) W. Heber Green, Proc. Chem. Soc. **24**, 187 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 2023—2048 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 491.

Rohrzucker- und Lithiumchloridlösungen [1]), hat W. Heber Green untersucht. Über die Viscosität von Rohrzuckerlösungen hat Orth Versuche angestellt [2]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $2{,}4 \cdot 10^{-13}$ [3]). $[\alpha]_D^{15} = +66{,}50°$; $[\alpha]_D^{20} = +66{,}50°$ [4]). Für Invertzucker: $[\alpha]_D^{15} = -21{,}50°$; $[\alpha]_D^{20} = -20{,}25°$ [4]). Dispersionskoeffizient der Drehung in wässeriger Lösung $v/r = 2{,}30$, für Pyridinlösung 2,36 [5]). Im Gegensatz zu der wässerigen Lösung und zur Pyridinlösung zeigt die Lösung in Ameisensäure (99,8%) Mutarotation. Die Lösung dreht stets nach rechts. Charakteristisch ist zunächst die sehr niedrige Anfangsdrehung, die ungefähr $^1/_{17}$ des höchsten beobachteten Wertes und nur etwa den 15. Teil des konstanten Endwertes beträgt (bei $c = 5{,}713$ für rotes Licht). Nach etwa 24 Stunden wird ein Maximum beobachtet. Der Abfall erfolgt dann ziemlich langsam und absolut nicht regelmäßig. Der Verlauf der Mutarotation ist sehr abhängig von der Konzentration. Bei höheren Konzentrationen ist der Unterschied zwischen Anfangs- und Höchst- resp. Enddrehung geringer. Auch die Rotationsdispersion ist sehr stark abhängig von der Konzentration. Der Dispersionskoeffizient ist 2,34 in Ameisensäure. Die Vorgänge, die in ameisensaurer Lösung bis zum Eintreten der Konstanz vor sich gehen, sind vermutlich sehr komplizierter Natur [5]). Caldwell und Whymper [6]) untersuchten Lösungen von einem Grammolekül Saccharose in 1000 g Wasser ohne und mit Zusatz von einem Grammolekül eines Salzes oder Nichtelektrolyten in Hinsicht auf Drehungsvermögen, Dichte, Volumen und elektrische Leitfähigkeit. Als $[\alpha]_D^{25}$ für Saccharose in rein wässeriger Lösung unter den angegebenen Bedingungen wird 66,40° gefunden; das Verhältnis $[\alpha]_{Hg} : [\alpha]_D$ ist 1,178 bei allen untersuchten Konzentrationen. Die Änderungen der Eigenschaften von Saccharoselösungen durch Zusätze von Nichtelektrolyten (Acetaldehyd, Essigsäuremethylester, Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Harnstoff, Pyridin, Glycerin und Chloralhydrat) sind nur gering. Weit größer ist der Einfluß von Salzen, und zwar wird in allen Fällen das Drehungsvermögen etwas verringert, das Volumen beim Vermischen von Zucker- und Salzlösung ziemlich beträchtlich vermehrt und die Leitfähigkeit der Salze durch Zuckerzusatz sehr erheblich, nämlich etwa auf die Hälfte, herabgedrückt. Das Drehungsvermögen wird am wenigsten durch Nitrate, stärker durch Chloride, noch mehr durch Sulfate und am meisten durch Alkalien verändert; es erfährt durch KOH oder NaOH eine Verminderung von 7,6°. Die Wirkung ist offenbar durch Bildung von Verbindungen zwischen Zucker und Salzen bzw. Alkalien zu erklären [6]).

Die nahezu neutralen Zuckerlösungen (Rohrzucker + destilliertes Wasser) erleiden nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade (bis 18 Stunden) eine schwache Zersetzung; das Drehungsvermögen fällt nur unbedeutend. Dabei bilden sich geringe Mengen Invertzucker. Beim Erwärmen im Autoklaven geht die Zersetzung energischer vor sich, und zwar um so stärker, bei je höherer Temperatur (bis 130°) gearbeitet wird. Das Drehungsvermögen fällt schnell, die Reduktionsfähigkeit nimmt zu, und die Farbstärke der Lösung wird so stark, daß die Polarisation erst bei mehrfacher Verdünnung möglich ist. Die Zersetzung bleibt jetzt nicht mehr bei der Bildung des Invertzuckers stehen, vielmehr bildet sich aus diesem eine ganze Reihe optisch aktiver und inaktiver Produkte. Die Reaktion der nach dem Erwärmen erhaltenen Lösungen ist immer sauer, worauf die starke Zuckerzersetzung zurückgeführt werden kann. Konz. Rohrzuckerlösungen können bei alkalischer Reaktion der Einwirkung hoher Temperaturen (bis 130°) ohne bedeutende Zersetzung widerstehen. Überschuß von Alkali und auch die Art des Alkalis sind ohne besonderen Einfluß [7]). Das Verhalten des Rohrzuckers und seiner Zerfallsprodukte beim Erwärmen mit Berücksichtigung der bei der Fabrikation des Rohrzuckers auftretenden Prozesse, hat Duschsky [8]) untersucht. Entgegen den Angaben von Ramsay [9]) entsteht beim Kochen von Rohrzuckerlösungen kein

---

[1]) W. Heber Green, Journ. Chem. Soc. **93**, 2049—2063 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 492.

[2]) Rh. Orth, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **29**, 137—148 [1911].

[3]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

[4]) C. F. Muttelet, Annales des Falsifications **6**, 138 [1913].

[5]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.

[6]) R. J. Caldwell u. R. Whymper, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **81**, 117—140 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 272.

[7]) J. E. Duschsky, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 581—608.

[8]) J. E. Duschsky, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 989—1005.

[9]) Ramsay, Journ. and Proc. Royal Soc. of New South Wales **41**, 172 [1908]; Chem. News **98**, 288 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 469.

Formaldehyd[1]). Es entsteht aber dabei Furfurol, welches bei der Ausführung der Hehnerschen Probe derartig reagiert, daß eine Irreführung stattfinden kann. Die Riminische Probe wird dagegen durch das Furfurol nicht beeinträchtigt[1]).

Die genauere polarimetrische Untersuchung des Verlaufes der Hydrolyse des Rohrzuckers durch Salzsäure oder Salpetersäure ergibt, daß die Drehung keinen konstanten Endwert erreicht, sondern infolge eines sekundären Prozesses jenseits des gewöhnlich angenommenen Endpunktes langsam wieder zurückgeht; da diese Erscheinung natürlich auch schon vor Beendigung der Hydrolyse wirksam ist, muß man den scheinbaren Endwert mit Hilfe von Beobachtungen der Geschwindigkeit der Abnahme der Linksdrehung korrigieren. Die aus der Gleichung einer monomolekularen Reaktion berechnete Konstante nimmt, abgesehen von sehr verdünnten Lösungen, mit dem Fortgang der Hydrolyse zu. Bei 25° für $K' = K \log e \times 10^5$ und t in Minuten wurden gefunden[2]):

t	0	15	20	25	30	35	40	45	50	55	75	95
K'	424	425,8	426	427,6	428	428,7	430,5	430,9	431,6	431,8	432,5	435,7

wobei der Wert für $t = 0$ extrapoliert ist und die monomolekulare Gleichung zugrunde liegt.

Der Einfluß der Zuckerkonzentration auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist in sehr verdünnten Lösungen sehr gering. Setzt man aber zu einer Lösung von 1 Mol. Salpetersäure in 60 Mol. Wasser von 0,1 Mol. auf 2,5 Mol. steigende Mengen Zuckers, so nimmt K' zuerst von 421 auf 424 bei 1 Mol. zu und dann wieder ab; bei 2,5 Mol. wird $K' = 403$. Für eine Untersuchung über den Einfluß von anderen Stoffen auf die Hydrolyse können nur hinreichend verdünnte Lösungen angewendet werden, damit diese Störung vermieden wird[2]).

Die Geschwindigkeitskonstante der Rohrzuckerinversion ist $K = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$, wobei α_0 und α_∞ die Anfangs- bzw. Enddrehung bedeuten. Die Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten rührt nicht von einer spezifischen Wirkung des Invertzuckers her, welcher beim einfachen Versuch allmählich den Rohrzucker ersetzt. Glucose, Mannitol, Aceton und wahrscheinlich jede andere passive Substanz kann an Stelle von mehr oder weniger Rohrzucker eingeführt werden, und der Geschwindigkeitskoeffizient wird derselbe bleiben, wenn nur die Konzentration von Wasser und Säure dieselbe bleiben. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist von der Anfangskonzentration des Zuckers selbst unabhängig. Die Zuckerhydrolyse verläuft streng monomolekular in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz. Die Drehung ist eine lineare Funktion des Prozentgehaltes an hydrolysiertem Zucker. Es gilt die Gleichung $\alpha = \alpha_0 - 0{,}01(\alpha_0 - \alpha_\infty)\,p = 78{,}19 - 0{,}9938p$, worin p der Prozentsatz hydrolysierter Rohrzucker ist. α_0 ist darin $= 78{,}19°$, $\alpha_\infty = -21{,}19°$. Die spezifische Drehung der Fructose ist von ihrer Konzentration unabhängig. Die beobachteten Drehungen lassen sich fast vollständig durch die Gleichung: $\alpha = 24{,}54 - 0{,}5830p$ ausdrücken[3]). Nach Worley[4]) werden die in gleichen Zeiträumen investierten Rohrzuckermengen bei der Säurehydrolyse mit der Zeit immer kleiner, sodaß die Rohrzuckermengen keine lineare Funktion der Zeit sind. Demnach ist zwischen der Wirkung der Enzyme und Säuren ein scharfer Unterschied vorhanden[4]). Reaktionskinetische Versuche über die Hydrolyse von Rohrzucker mit Schwefelsäure hat Worley angestellt. Eine Wirkung der Mutarotation der Reaktionsprodukte der Rohrzuckerinversion auf den Polarisationswinkel der Drehung kann sich nur ganz im Beginn der Hydrolyse bemerkbar machen. Diese Wirkung muß sich in einem Ansteigen der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten zeigen[5]), während Jul. Meyer[6]) ein Fallen beobachtet hat. Die Inversionen mit Ammoniumchlorid verlaufen regelmäßig; sie können aber nicht zur Rohrzuckerbestimmung in unreinen Zuckerlösungen benutzt werden, da eine vollständige Inversion ohne gleichzeitige teilweise Zersetzung des gebildeten Invertzuckers nicht durchführbar ist[7]).

[1]) Charles H. La Wall, Amer. Journ. of Pharm. **81**, 394—396 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1736.

[2]) Frederick Palliser Worley, Journ. Chem. Soc. **99**, 349—371 [1911].

[3]) M. A. Rotanoff, R. H. Clark u. R. L. Sibley, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 1911—1924 [1911].

[4]) F. P. Worley, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **87**, 555—563 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 897.

[5]) F. P. Worley, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **87**, 563—581 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 898.

[6]) Jul. Meyer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **62**, 59 [1908].

[7]) F. Strohmer u. O. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **41**, 932—938 [1912].

Dilatometrische Untersuchungen bei der Hydrolyse des Rohrzuckers mit Säuren und mit Fermenten hat G. Galeotti[1]) angestellt. Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 1,096[2]). Gibt bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak beträchtliche Mengen Harnstoff[3]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Inversion, Bildung von Ozonen und partieller weiterer Abbau auf[4]). Durch photokatalytische Wirksamkeit der gelösten Eisen- und vermutlich Manganverbindungen wird Rohrzucker in Gegenwart von Pyrmonter Stahlwasser hydrolysiert[5]). Nach 48stündiger Einwirkung der ultravioletten Strahlen bei 40° enthält eine Rohrzuckerlösung Formaldehyd. Eine Gasentwicklung tritt erst nach 72stündiger Bestrahlung ein. Deutlich wird die Gasentwicklung nach 5—6 Tagen (bei 40°); von diesem Gasgemisch bestehen 50% der brennbaren Gase aus Kohlenoxyd-Rohrzuckerlösungen, welche Calciumcarbonat enthalten, entwickeln unter sonst gleichen Versuchsbedingungen kein Gas[6]). Durch ultraviolette Strahlen findet in neutralen Rohrzuckerlösungen eine starke Beschleunigung der Inversion statt. Die in einer bestimmten Zeit invertierte Menge ist von der zeitigen Konzentration des Zuckers unabhängig. Während der Inversion bildet sich, veranlaßt durch Spuren eines in dem Zucker enthaltenen Katalysators, eine Säure, die durch Autokatalyse die Reaktion beschleunigt[7]). Bei der Einwirkung der ultravioletten Strahlen tritt Hydrolyse ein[8]). Die durchdringenden Radiumstrahlen bewirken in sterilisierten Rohrzuckerlösungen eine Abnahme des Drehungsvermögens unter Bildung von Säure. Diese Abnahme ist aber viel geringer als in nicht sterilisierten Rohrzuckerlösungen. Die bestrahlten Lösungen reduzieren Fehlingsche Lösung. Die dem Verbrauch an letzterer entsprechende Invertzuckermenge stimmt ungefähr mit der aus der Abnahme des Drehungsvermögens berechneten überein[9]). Das piezoelektrische Verhalten hat Holman untersucht[10]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren zunächst gar nicht[11]). Verhalten von Rohrzuckerlösungen gegen Kalk[12]).

Gärung (Bd. II, S. 398): Bei der Einwirkung von Bacillus subtilis tritt einerseits eine Gärung auf, welche zum 2, 3-Butylenglykol führt, und andererseits vollzieht sich eine Oxydation, durch welche das 2, 3-Butylenglykol in Acetylmethylcarbinol verwandelt wird, welch letzteres durch die Mikrobe seinerseits zerstört wird[13]). Tyrothrix tenuis verwandelt Rohrzucker in Dioxyaceton[14]).

Gewisse Bakterien der Abflußwässer von Zuckerfabriken vergären Rohrzucker zu Essigsäure, Ameisensäure, Alkohol und Bernsteinsäure[15]). Kossowicz[16]) versuchte das Vorkommen thermophiler Bakterien in Zuckersäften nachzuweisen. Es zeigte sich aber, daß

---

[1]) G. Galeotti, Zeitschr. f. physikal. Chemie **76**, 105—126 [1911].

[2]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

[3]) R. Fosse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1448—1450 [1912].

[4]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910]; **39**, 158—166 [1912].

[5]) Carl Neuberg, Zeitschr. f. Balneol., Klimatol. u. Kurorthyg. **1913**, Jan.; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1358.

[6]) Henri Bierry, Victor Henri u. Albert Ranc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1629 [1911].

[7]) H. Euler u. H. Ohlsen, Journ. de chim. phys. **9**, 416—422 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 80.

[8]) Henri Bierry, Victor Henri u. Albert Ranc, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **155**, 1151—1153 [1912].

[9]) A. Kailan, Monatshefte f. Chemie **34**, 359—364 [1913].

[10]) William Frank Holman, Annalen d. Physik [4] **29**, 160—168]1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 118.

[11]) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].

[12]) H. Claassen, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1911**, 489—509. — F. K. Cameron u. H. E. Patten, Journ. of Physical Chemistry **15**, 67—72 [1910]. — J. Weisberg, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **29**, 67—70 [1911]; Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 808—811. — P. J. H. van Ginneken, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 421—439 1293—1295; Verslag d. Kon. Acad. v. Wet., afd. Wis-en Natuurk. **20**, 323—342 [1911]; Chem. Centralblatt **1912**, I, 128.

[13]) Lemoigne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 792—795 [1912].

[14]) A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1004—1006 [1910].

[15]) Teixeira-Mendès, Neue Zeitschr. f. Zuckerind. **14**, 218 [1877].

[16]) Alexander Kossowicz, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **15**, 737—754 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1304.

Bakterien, die sich bei Temperaturen um 80° herum entwickeln und betätigen, in den Säften der Zuckerfabriken kaum vorkommen dürften. Es handelt sich hiernach bei der erst bei 80° eintretenden eigentlichen Schaumgärung der Füllmassen nicht um bakterielle Vorgänge[1]). In Wasser, physiologischer Kochsalzlösung und Uschinskyscher Lösung zeigen Bacterium coli und Darmbakterien keine Einwirkung auf Rohrzucker. In Bouillonlösung wirkten von 9 Stämmen Bacterium coli 3, von Darmbakterien alle untersuchten 4 Stämme ein[2]). Wird durch Bacillus bulgaricus nicht vergoren[3]). Geht bei der Einwirkung von Bacillus mesentericus in Emulsionslävulan über[4]). Ein „Gummibacterium" wandelt die Hälfte des ihr in irgend einer Nährlösung dargebotenen Rohrzuckers unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlensäure in ein Lävulan um[5]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen stark vergoren[6]). Gewöhnliche Bierhefe vergärt Rohrzucker ebenso schnell wie Glucose[7]). Amstel und Iterson[8]) untersuchten die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Gärung von der Temperatur, der Zeit, der Hefe und der Zuckerkonzentration. Zucker schützt die Hefe gegen die paralysierende Wirkung der Säuren. Dieser Schutz tritt aber erst von einer gewissen Säurekonzentration an in die Erscheinung; er ist am größten in der Nähe der die alkoholische Gärung völlig hemmenden Säuremenge[9]). Ein Zusatz von Rohrzucker in Mengen von 5—10% zur abgepreßten Hefe schützt Brennereihefe beim Trocknen gegen die Vernichtung ihrer Lebens- und Enzymkräfte. Am günstigsten wirkt ein Zusatz von 10% Zucker. Die Schutzwirkung tritt nur bei Trockentemperaturen zwischen 45 und 60° ein. Sie zeigt sich auch, wenn der Zucker zusammen mit Dextrin und Stärke verwendet wird[10]). Von 25 reingezuckerten Weinheferassen, die in üblicher Weise in Rohrzuckerlösungen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, blieben 15 Rassen, obwohl die Zuckerlösung nicht erneuert wurde, innerhalb $10^1/_4$ Jahren am Leben, während 9 Rassen nach $8^1/_4$ Jahren abgestorben waren[11]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe vergoren[12]). Rhizopus Batatas vergärt Rohrzucker unter Alkoholbildung[13]). Wird durch Rhizopus chinensis nicht vergoren[14]). Wird durch Rhizopus Delemar, nicht aber durch Rhizopus nigricans vergoren[15]).

Derivate (Bd. II, S. 399): **Calciumtrisaccharat,** der mehrere Jahre in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, zeigte außergewöhnlich starken Geruch nach Aceton. Bei der Verarbeitung[16]) wurde das Vorhandensein von Acetondicarbonsäure festgestellt[17]). **Bariumsaccharat.**[18]) **Kupfersaccharate.**[19])

---

[1]) Alexander Kossowicz, Zeitschr. f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **15,** 737—754 [1912]; Chem. Centralbl. **1912,** II, 1304.

[2]) Ch. Ed. Schmidt, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 577—582, 596—603, 609—615, 626—631, 645—648 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 43.

[3]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

[4]) M. W. Beijerinck u. D. C. J. Minkman, Verslag d. Kon. Acad. v. Wet., afd. Wis-en Natuurk. **18**, 898—902 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 147.

[5]) A. Fernbach u. M. Schoen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 84—86 [1912].

[6]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

[7]) Hans Euler u. Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 85 [1911].

[8]) Frl. J. v. Amstel u. G. v. Iterson jun., Verslag d. Kon. Acad. von Wet., afd. Wis-en Natuurk. **19**, 106—118 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1075.

[9]) M. Rosenblatt u. Frau M. Rosenblatt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1363—1366 [1910].

[10]) F. Hayduck u. O. Bulle, Wochenschr. f. Brauerei **29**, 489—494 [1912].

[11]) Richard Meissner, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 106—113 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1300.

[12]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1483.

[13]) R. Nakazawa, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **24**, 482—487 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1681.

[14]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[15]) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[16]) Edmund O. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 3057 [1893].

[17]) Edmund O. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3981—3982 [1908].

[18]) Ed. Viewegh, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **34**, 38—44 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 208.

[19]) A. Kölliker, Chem.-Ztg. **33**, 770 [1909].

Trehalose (Bd. II, S. 404).

Vorkommen: Nach Eintritt eines plötzlichen, jedoch ziemlich rasch vorübergehenden Frostes, der für den Monat Juli von ungewöhnlicher Schärfe war, hingen an den Blüten von Carex brunescens kleine Körnchen von Trehalose, etwa von der Größe des Hanfsamens, die den Eindruck ausgeschwitzter und in ursprünglicher Gestalt erstarrter Tröpfchen machten[1]). Versuche, aus der Binse selbst Trehalose darzustellen oder etwa das Trehalum von Scheibler und Mittelmeier[2]) darzustellen, blieben erfolglos[1]). Im lufttrockenen Steinpilz 3%[3]). In Aspergillus fumigatus, aber nicht immer[4]).

Amygdalose (Disaccharid des Amygdalins).

Das vermutlich nicht reduzierende Disaccharid wird durch die in Hefenaceratin enthaltene Amygdalase gespalten. Am besten vollzieht sich die Spaltung bei 56°[5]).

Isotrehalose.[6])

Mol.-Gewicht: 342.
Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 31,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \ \ulcorner\text{———————}O\text{———————}\urcorner \\ CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot \overset{*}{C}H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \ >O \\ CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot \overset{*}{C} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \ \llcorner\text{———————}O\text{———————}\lrcorner \end{array}$$

Die Verbindung kann nach der Theorie wegen den zwei mit Sternchen bezeichneten asymmetrischen Kohlenstoffatomen in 3 isomeren Formen $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ und $\beta\beta$ existieren. Welches Zeichen der Isotrehalose gehört, ist vorläufig nicht festzustellen.

Darstellung: 1 g der krystallisierten Acetylverbindung vom Schmelzp. 178° (korr. 181°) wird mit 4 g Barythydrat, die in 60 ccm Wasser gelöst waren, bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden geschüttelt, wobei völlige Lösung eintritt. Der Baryt wird unter Kühlung mit Schwefelsäure gefällt, das Filtrat unter stark vermindertem Druck verdampft, der Sirup in Methylalkohol gelöst und viel Äther zugegeben. Dabei fällt der Zucker in amorphen Flocken. Ausbeute: 0,4 g. Aus dem amorphen Acetylkörper läßt sich genau nach demselben Verfahren aus 4 g des Ausgangsmaterials 1,5 g des Produktes darstellen.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Hefenauszug und durch Emulsin gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das aus der krystallisierten Oktaacetylverbindung dargestellte Präparat ist ein farbloses, hygroskopisches, amorphes Pulver. Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, sehr schwer in Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Reduziert bei kurzem Kochen Fehlingsche Lösung gar nicht. 0,1097 g in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 4,1456; spez. Gewicht 1,007; $[\alpha]_D^{23} = -39,4°\ (\pm 0,1)$. Durch Säuren wird es in der Siedehitze rasch zu Glucose hydrolysiert. Aus dem amorphen Oktaacetylkörper läßt sich ein Produkt von ähnlichen Eigenschaften darstellen. Das Drehungsvermögen ist viel geringer als dasjenige des ersteren Präparates. Sämtliche Eigenschaften deuten darauf hin, daß beide Präparate Gemische von stereoisomeren Disacchariden vom Typus der Trehalose sind.

Derivate: Oktaacetylverbindungen der Disaccharide vom Typus der Trehalose. $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8 = C_{28}H_{38}O_{19}$. Mol.-Gewicht: 678,29. Gefunden in Benzollösung 797, 735.

---

[1]) Edmund v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3431 [1912].

[2]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1331 [1893].

[3]) E. Winterstein u. C. Reuter, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **34**, 566—572 [1912].

[4]) C. Ravenna u. G. Pighini, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **19**, II, 312—316 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1937.

[5]) Gabriel Bertrand u. Arthur Compton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1518 bis 1521 [1911].

[6]) E. Fischer u. Konrad Delbrück, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2776 [1909].

Für ihre Gewinnung kann die ätherische Mutterlauge dienen, die bei der Herstellung der Tetraacetylglucose verbleibt. Die Ausbeute beträgt aber nur 5% des angewandten Bromkörpers. Bessere Resultate erhält man nach folgender Vorschrift. 20 g Acetobromglucose werden in 100 ccm Äther gelöst und 10 g Silbercarbonat hinzugefügt. Alle drei Agenzien sind, wie bei der Darstellung der Tetraacetylglucose, vorher von Wasser möglichst zu befreien. Man fügt nun 0,06 ccm Wasser hinzu und schüttelt auf der Maschine eine halbe Stunde. Dann gibt man wieder dieselbe Menge Wasser hinzu, schüttelt und wiederholt diese Operation im ganzen 5 mal. Schließlich wird noch 2 Stunden geschüttelt. Im allgemeinen ist nun die Acetobromglucose verschwunden; sollte noch eine geringe Menge vorhanden sein, so schüttelt man noch 1 Stunde unter Hinzufügung eines Tropfen Wassers. Zur Prüfung auf unveränderte Acetobromglucose verdunstet man eine Probe der ätherischen Lösung (0,2 ccm) durch einen Luftstrom, kocht den zurückbleibenden Sirup mit Wasser (1—2 ccm) auf und fügt zu der erkalteten Lösung Salpetersäure und Silbernitrat. Hierbei tritt keine Trübung ein, wenn alle Acetobromglucose verbraucht ist. Beim Kochen der salpetersauren Lösung dagegen erscheint gewöhnlich noch eine leichte Trübung von Halogensilber, die aber von Verunreinigungen der Acetobromglucose herrührt und vernachlässigt werden kann. Die völlige Umsetzung der Acetobromglucose ist aber unbedingt nötig, da sonst bei der folgenden Aufarbeitung mit Wasser Bromwasserstoff entstehen würde, der die Acetylderivate der Disaccharide hydrolysiert. Die ätherische Lösung, aus der sich auch bei längerem Stehen keine Tetraacetylglucose abscheidet, wird von den Silberniederschlägen abfiltriert und unter vermindertem Druck verdampft. Der zurückbleibende Sirup wird mit 200 ccm kochendem Wasser übergossen und die Flüssigkeit unter weiterem Erhitzen einige Augenblicke kräftig durchgeschüttelt, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Man gießt nun die ganze Masse in einen Erlenmeyerkolben, spült mit wenig kochendem Wasser nach und läßt in Eis unter häufigem Umschütteln und Rühren erkalten. Hierbei erstarrt der ungelöst gebliebene Sirup zu einer spröden Masse, und die wässerige Flüssigkeit klärt sich unter Abscheidung von weißen Flocken. Nach einstündigem Stehen filtriert man die eiskalte Flüssigkeit auf einer Nutsche und bringt den bei gewöhnlicher Temperatur wieder erweichenden Rückstand in denselben Kolben zurück. Man übergießt nun mit 150 ccm kochendem Wasser, läßt unter kräftigem Rühren einige Augenblicke sieden und dann wieder in Eis erkalten. Der ausgeschiedene Körper, der nun auch bei gewöhnlicher Temperatur hart und pulverisierbar ist, wird abgesaugt. Ausbeute 2,1 g. Zur Reinigung löst man in wenig Alkohol und fällt mit Wasser in der Kälte, wobei sich der Körper zuerst ölig, nach einigem Rühren aber in weißen, amorphen Flocken abscheidet. 0,118 g in Benzol gelöst; Gesamtgewicht 2,5490 g; spez. Gewicht 0,8830; $[\alpha]_D^{22^0} = +31,1°$. Ein Präparat einer anderen Darstellung ergab $[\alpha]_D^{22} = +30,8°$. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt das Präparat bei 80° zu erweichen und schmilzt bei 115° zu einem dicken Sirup, der bei weiterem Erhitzen allmählich dünner wird und sich gegen 240° zersetzt. Schwer löslich selbst in der Hitze in heißem Wasser, schon in der Kälte ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Schwer löslich in Petroläther. Wird aus der Lösung in Benzol, mit Petroläther ölartig gefällt. Fehlingsche Lösung wird nur sehr schwach reduziert. Bei wiederholter Reinigung des Präparates verschwindet die Reduktionskraft fast völlig. Läßt man die wässerigen Mutterlaugen, die bei der Isolierung des soeben besprochenen amorphen Acetylkörpers resultieren, einige Zeit im Eisschrank stehen, so krystallisiert langsam die Oktacetylisotrehalose in sehr feinen, biegsamen Nädelchen. Nach 2 Tagen ist die Krystallisation in der Hauptsache beendet. Die Ausbeute beträgt 0,5—1% der angewandten Acetobromglucose. Mol.-Gewicht, gefunden in Benzollösung 626; 629. 0,1000 g in Benzol gelöst; Gesamtgewicht 4,5064 g; spez. Gewicht: 0,8800; $[\alpha]_D^{22^0} = -17,2°$. Schmelzp. 178° (korr. 181°) zu einer farblosen Flüssigkeit. In Wasser auch in der Wärme so gut wie unlöslich. Leicht löslich in warmem Alkohol; in der Kälte krystallisiert aus einer 2 proz. Lösung die Hauptmenge wieder aus in Form äußerst feiner, biegsamer Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Reduziert Fehlingsche Lösung gar nicht. Löst man 1 Teil Tetraacetylglucose in 15 Teilen Chloroform, gibt $^1/_2$ Teil Phosphorpentoxyd hinzu und schüttelt 15 Stunden auf der Maschine, so färbt sich das Pentoxyd gelblich und wird teigig, während die Flüssigkeit ganz farblos erscheint. Beim Verdampfen des abfiltrierten Chloroforms unter vermindertem Druck bleibt ein Sirup, der in der oben beschriebenen Weise mit heißem Wasser behandelt wird. Man gewinnt auf diese Art ein amorphes Produkt in einer Ausbeute von etwa 5%, das in seinen äußeren Eigenschaften dem amorphen Oktaacetylderivat durchaus gleicht. Aus den Mutterlaugen krystallisiert in einer Ausbeute von etwa 2% die Oktacetylisotrehalose, Schmelzp. 178°, aus.

Gentiobiose (Bd. II, S. 406).

Vorkommen: Ersetzt in den Monaten Mai und Juni die Gentianose in der Wurzel von Gentiana lutea [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: 1 g Gentiobiose = 130 ccm Fehlingscher Lösung [2]).

Derivate: Oktaacetylgentiobiose. [2]) Entsteht bei der Acetylierung von gereinigten Gentiobiosepräparaten, kann aber auch aus stark verunreinigten Rohprodukten erhalten werden, wobei Methylalkohol und nachher 50proz. heißer Alkohol zum Umkrystallisieren der Präparate zu verwenden ist. Farblose, lange, seidenglänzende Nadeln. Sintert beim Erhitzen im Capillarrohr bei 192° und schmilzt vollständig bei 195° zu einer farblosen Flüssigkeit. Löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem Essigäther, weniger in heißem Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther; nahezu unlöslich in Petroläther und in heißem Wasser. In wasserhaltigem Alkohol löst es sich leichter als in absolutem. 0,2694 g in Chloroform gelöst, Gesamtgewicht 13,8234 g, spez. Gewicht 1,472; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr um —0,16° nach links; $[\alpha]_D^{20} = -5{,}6^\circ$.

Phenylgentiobiosazon [2]) $C_{24}H_{32}O_9N_4$ (520,30). Citronengelbe, sternförmig geordnete Nadeln aus Essigäther + Äther. Kurze, zugespitzte Prismen aus heißem Wasser. Schmelzp. gegen 160—170° unter Braunfärbung und Zersetzung. 0,1532 g in 4 ccm Pyridin und 6 ccm Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 8,7868 g, spez. Gewicht 0,874; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr um —1,16° nach links. $[\alpha]_D^{20^\circ} = -76{,}1^\circ$.

Cellobiose (Bd. II, S. 406).

Bildung: Entsteht als Oktaacetylverbindung bei der Acetylierung von Tunicin unter den Bedingungen, wie aus Cellulose. Ausbeute 18% der angewandten Tunicatencellulose [3]).

Darstellung: [3]) Die Verseifung von kleineren Mengen Oktaacetylcellobiose geschieht wie folgt: 0,7 g Oktacetylverbindung werden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Schütteln mit 50 ccm Barytwasser versetzt. Unter fortwährendem Schütteln wird jetzt in Portionen von 25 ccm Wasser zugesetzt und weiter geschüttelt. Nach etwa 10 Stunden ist die Substanz bis auf Spuren gelöst. Die Menge des angewandten Wassers beträgt etwa 300 ccm. Nach 14stündigem Stehen wird der Baryt mit Schwefelsäure quantitativ entfernt, und das Filtrat unter verminderten Druck auf etwa 2 ccm verdampft. Nach 3tägigem Stehen beginnt die Ausscheidung der Cellobiose [3]).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch den Preßsaft von Allescheria Gayonii, Aspergillus Wentii, mucor Mucedo und Penicillium purpurogenum gespalten. [4]) Die Hydrolyse der Cellobiose durch die Cellase (Cellobiase) erfolgt am günstigsten in einem kaum etwas sauren Medium, das einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-6} entspricht [5]). Das Optimum der Hydrolyse der Cellobiose durch ein Präparat aus süßen Mandeln war 46° [6]). Cellobiose kann vom Azotobakter nicht direkt als Energiequelle für Vermehrung und Stickstoffbindung verwendet werden, wohl aber, wenn sie erst durch andere Bodenbakterien vorbereitend umgewandelt, wahrscheinlich hydrolysiert ist. In letzterem Falle wird dann die Cellobiose ebenso hoch wie Traubenzucker bei Bindung von Stickstoff aus der Luft verwertet, da 10 mg Stickstoff pro 1 g Cellobiose gebunden werden. Zuvor mit einer Reinkultur von Aspergillus niger hydrolysierte Cellobiose wurde ebenfalls durch Azotobakter verwertet. In 14 Tagen betrug die assimilierte Stickstoffmenge 2,55 mg [7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{20}$ in 2—17 proz. wässeriger Lösung praktisch konstante Enddrehung = +34,6°. Im Gegensatz zu allen anderen Zuckern außer der Xylose nimmt das Drehungsvermögen mit steigender Temperatur zwar wenig, aber doch

---

[1]) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 294—305 [1911].

[2]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 399—407 [1913].

[3]) Emil Abderhalden u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 61 [1911].

[4]) Hans Pringsheim u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 367—385 [1909].

[5]) Gabriel Bertrand u. Arthur Compton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 360—363 [1911].

[6]) Gabriel Bertrand u. Arthur Compton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1076—1079 [1910]; Bull. de la Soc. chim. de France [4] **9**, 100—103 [1910].

[7]) Alfred Koch u. S. Seydel, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **31**, 567—570.

merklich zu. Für $[\alpha]_D^{20} = +34,6°$ ist die Änderung für 1° Temperatursteigerung = +34,6 · 0,0006 = +0,02°. Bei schneller Änderung der Temperatur stellt sich der neue Drehungswinkel nur allmählich ein. Die Reduktionsfaktoren, die angeben, wieviel Gewichtsteile Kupfer ein Teil Zucker ausfällt, berechnen sich wie folgt[1]):

bei mg Zucker	nach Fehling für Cellulose	für Maltose
200	1,43	1,13
80	1,47	1,16
50	1,52	1,17

Die Werte nehmen mit steigender Verdünnung für Cellobiose stärker zu als für Maltose[1]).

Das Reduktionsvermögen, nach dem Verfahren von Bertrand bestimmt, ist aus folgender Tabelle ersichtlich[2]):

Gewicht der Cellulose in mg	Gewicht des Kupfers in mg
10	14,4
20	27,9
40	55,8
50	67,7
60	82,2
90	124,5

Im Mittel entspricht jedem Milligramm Cellobiose 1,91 mg Kupfer.

Derivate: Heptaacetylcellobiose[3]) $C_{12}H_{15}O_{11}(C_2H_3O)_7$. Mol.-Gewicht 636,29. Aus den Acetohalogencellobiosen beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat oder beim Schütteln mit Silbercarbonat in feuchten Lösungsmitteln. Am bequemsten wird sie aus der Brom- oder Jodverbindung durch Schütteln der Acetonlösung mit Silbercarbonat dargestellt. 10 g Acetojodcellobiose werden in 80 ccm käuflichen Aceton gelöst und mit 4 g Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei starke Entwicklung von Kohlensäure einsetzt. Nach 10—15 Minuten ist die Hauptreaktion zu Ende, und man kann nun auf der Maschine schütteln, bis nach etwa 1¹/₄ Stunden die Abspaltung des Jods beendet ist. Nach dem Verdampfen des Filtrates wird der krystallinische Rückstand aus 300 ccm kochendem Wasser umgelöst. Ausbeute 6,5 g oder 76% der Theorie. Feine, farblose, biegsame Nadeln. Sintert gegen 190° und schmilzt nicht ganz scharf zwischen 195 und 197°. Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, kaltem Methylalkohol, heißem Alkohol und heißem Benzol, erheblich schwerer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Löslich in 50 Teilen heißen Wassers. Bemerkenswert ist ihre leichte Löslichkeit in kalter, stark verdünnter Natronlauge. Sie gleicht darin der Tetraacetylglucose; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt sie nicht mehr aus. Es scheint, daß sie durch Alkali rasch verändert wird. Die Lösung in Methylalkohol zeigt deutliche Birotation $[\alpha]_D^{20}$ 20 Minuten nach dem Auflösen = +18,85°; nach 3 Stunden = +21,83°; nach 6 Stunden = +22,36°; nach 20 Stunden = +25,48°; nach 26 Stunden = +25,48° (0,2578 g; Gesamtgewicht 2,7442, spez. Gewicht 0,819). $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform (0,3075 g; Gesamtgewicht 4,3597, spez. Gewicht 1,45) = +19,95°; $[\alpha]_D^{20}$ in Acetylentetrachlorid (0,1565 g; Gesamtgewicht 5,6307, spez. Gewicht 1,58) +19,58°.

α-Cellobioseoktacetat; α-Oktacetylcellobiose.[1]) Je 10 g Cellulose werden mit 50 g eines Acetylierungsgemisches, das 80% Essigsäureanhydrid und 20% Schwefelsäure enthält, acetyliert. Zweckmäßig werden ²/₃ des Essigsäureanhydrids auf die Cellulose gegossen, die Schwefelsäure unter Kühlung mit den Rest des Essigsäureanhydrids vermischt, und bei 0° auf die Cellulose gegossen. Man leitet die Acetylierung so, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 30° steigt. Noch besser bekommt man eine Regelung der Anfangstemperatur in Gewalt, wenn man die Cellulose nicht mit einem Teile des Anhydrids tränkt, sondern trocken in das gesamte eiskalte Acetylierungsgemisch einträgt. Nachdem die Masse breiig geworden ist, kann man sie auf verschiedene Temperaturen erwärmen, dann wird das Reaktionsgemisch stehen gelassen. Das Gemisch erstarrt nach 2—4 Tagen zu einem dicken Krystallbrei. Nach bestimmter Zeit wird mit Eisessig verdünnt und in etwa 1 l Wasser gegossen. Das Fällungsprodukt ist rein weiß, und wird nach dem Trocknen aus der 30fachen

[1]) Wilhelm Schliemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 366—381 [1911].
[2]) G. Bertrand u. M. Holderer, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **7**, 177—184 [1910].
[3]) Emil Fischer u. Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2539 [1910].

Menge 96proz. Alkohols umkrystallisiert. Über die verschiedenen Ausbeuten und Bedingungen der Acetylierung gibt die folgende Tabelle eine Übersicht[1]).

Nr.	Ausgangsmaterial	Konzentration der Schwefelsäure %	Unterbrochen nach	Rohausbeute %	Cellobioseacetatausbeute und Schmelzpunkte. (In Prozenten d. Gew. d. angew. Cellulose) Krystallisation Nr. I.	Sch.-P.	II.	Sch.-P.	III.	Sch.-P.
1.	Filtrierpapier . .	18	7 Tagen	126	63	—	58	221$^1/_2$	—	—
2.	Watte	18	15 „	102	61	—	54	221$^1/_2$	—	—
3.	„	13	7 „	137	79	—	57	—	52	221$^1/_2$
4.	„	8	15 „	173	94	186	48	219	44	221
5.	„	5	15 „	185	—	—	—	—	23	220
6.	Hydrocellulose .	13	7 „	135	57	—	52	221$^1/_2$	—	—
7.	„ .	8	15 „	164	90	—	54	—	46	221

Die Krystallisation erfolgt um so später, je niedriger die Temperatur war. Bei Anwendung von weniger als 3,5% Schwefelsäure tritt bei Zimmertemperatur selbst nach 4 Wochen keine Krystallisation ein, andererseits erfolgt auch bei einer Säurekonzentration von über 30% keine Krystallisation. Die höchste erhaltene Ausbeute ist 29% der Theorie, 60% der angewandten Cellulose. Entsteht bei der Behandlung von Cellobiose mit Chlorzink. Aus Cellobiose Pyridin und Essigsäureanhydrid in der Kälte. Schmelzp. 221$^1/_2$—222°. $[\alpha]_D^{20} = +41{,}31°$ ($p = 5{,}697$, $d^{20}/_4 = 1{,}468$ in Chloroform) nach 8maligem Umkrystallisieren aus Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = +41{,}9°$ ($p = 2{,}842$, $d^{20}/_4 = 1{,}472$ in Chloroform) nach 2maligem Umkrystallisieren aus Benzol und 2mal aus Alkohol: Mittelwert 47$^1/_2$. Die Löslichkeit wird durch folgende Tabelle wiedergegeben:

Lösungsmittel	100 g Lösungsmittel lösen bei 20°	bei Siedetemperatur
Alkohol von 99,7%	5,6 mg	1,18 g
„ „ 94,8%	—	1,85 g
„ „ 85,0%	18,0 mg	3,95 g
„ „ 75,0%	25,4 mg	5,64 g
„ „ 65,0%	23,6 mg	5,36 g
„ „ 50,0%	12,8 mg	4,44 g
„ „ 25,0%	1,6 mg	0,79 g
Wasser	0,9 mg	0,06 g
Benzol	64 mg	1,84 g
Chloroform	19,20 g	etwa 28 g

Ein Präparat aus Tunicatencellulose zeigte $[\alpha]_D^{20} = +42{,}19°$ (0,2322 g in Chloroform; Gesamtgewicht 9,2480, spez. Gewicht 1,473)[2]). Geht mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nach 14 Tagen ungefähr zur Hälfte in wasserlösliche Stoffe über[1]).

β-Cellobioseoktacetat; β-Oktacetylcellobiose.[3]) Man acetyliert Cellobiose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, dann zieht die Masse mit einer zur völligen Lösung nicht ausreichenden Menge Benzol kalt aus und krystallisiert nochmals aus Alkohol um. Aus Acetochlorcellobiose mit Silberacetat in Eisessiglösung[4]). Kocht man Cellobiose mit Pyridin und behandelt die entstandene Lösung mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, so entsteht ebenfalls β-Acetat. Schmelzp. 191$^1/_2$—192°. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform $-8{,}3°$ ($p = 3{,}705$, $d^{20}/_4$: 1,471); $[\alpha]_D^{20}$ in Benzol $= -27{,}9°$ ($p = 3{,}633$, $d^{22}/_4 = 0{,}8888$). 100 g abs. Alkohol lösen bei 20° 0,065, beim Sieden 8,8 g, 100 g Benzol bei 20° 2,0—2,3 g, Chloroform etwa 60 g auf.

Acetochlorcellobiose.[5]) Aus α- oder β-Oktacetylcellobiose bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Salzsäure. Schmelzp. 186—187°. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform $= +73{,}2$ ($p = 1{,}809$, $d^{20}/_4 = 1{,}472$).

[1]) Friedrich Klein, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 1409—1415 [1912].
[2]) Emil Abderhalden u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 61 [1911].
[3]) Maquenne u. Goodvin, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] **31**, 854 [1904].
[4]) Geinsperger, Monatshefte f. Chemie **26**, 1415 [1905]. — Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 63 [1907].
[5]) Wilhelm Schliemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 366—381 [1911].

Acetobromcellobiose [1]) $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_7Br$. Mol.-Gewicht 699,20. Enthält 11,43% Br. Man löst 50 g feingepulverte Oktacetylcellobiose vom Schmelzp. 228° in 250 ccm Eisessig, der mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt ist, und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur, bis nach etwa 15—20 Minuten Lösung eingetreten ist. Nach $1^1/_2$stündigem Stehen wird die Flüssigkeit in $1^1/_2$ l Eiswasser gegossen, und der ausfallende Bromkörper mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Chloroformlösung gibt beim Versetzen mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung krystallisierte Acetobromcellobiose, die aus 250 bis 300 ccm warmem Essigäther umgelöst wird. Ausbeute 32 g oder 62% der Theorie. Dünne, biegsame, farblose Nadeln. Färbt sich gegen 180° gelb und schmilzt nicht konstant einige Grade höher unter Braunfärbung und starker Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, weniger in Äther, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform gelöst = + 96,54 (± 0,15); (0,2363 g Substanz. Gesamtgewicht 2,6582 g, spez. Gewicht 1,46). Gibt beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat oder beim Schütteln mit Silbercarbonat in feuchten Lösungsmitteln Heptaacetylcellobiose. Mit Silbercarbonat in trockener Chloroformlösung entsteht ein Gemisch von Körper, woraus ein hochmolekulares Acetylderivat isoliert werden kann (siehe: Tetradekaacetylderivat eines Tetrasaccharids aus Cellobiose).

Acetojodcellobiose [2]) $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_7J$. Mol.-Gewicht 746,2. Enthält 17,01% J. 15 g gepulverte Oktacetylcellobiose vom Schmelzp. 228° werden in 80 ccm Eisessig, der mit Jodwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt ist, durch andauerndes Schütteln gelöst, dann die Flüssigkeit $1^1/_2$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und nun in 500 ccm Eiswasser eingegossen. Der schwer abzusaugende Niederschlag wird nochmals mit Wasser verrieben, wieder abgesaugt und nach scharfem Pressen in 80 ccm warmem Essigäther oder kaltem Aceton gelöst, dann bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Ausbeute 8,5 g oder 51,5% der Theorie. Lange, feine, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt unter Zersetzung und Braunfärbung zwischen 160 und 170°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, wenig in Äther, schwer in Petroläther. Färbt sich beim längeren Aufbewahren leicht gelblich. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroformlösung = + 125,6° (± 0,2°); (0,2370 g; Gesamtgewicht 2,9086 g, spez. Gewicht 1,46). $[\alpha]_D^{20}$ in Acetylentetrachlorid = + 123,2° (± 0,4°); (0,2206 g; Gesamtgewicht 4,2680 g, spez. Gewicht 1,58). Aus der isomeren Oktaacetylcellobiose vom Schmelzp. 198° erhält man genau auf die gleiche Art dieselbe Acetojodcellobiose.

Cellobiosephenylosazon. [3]) Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen gegen 208—210°.

Drehungsvermögen des Cellobiosazons in absolutem Alkohol [6]).

δ	α (Auerlicht)	$[\alpha]_D$ (Auerlicht)	α_D	$[\alpha]_D$
0,284	— 0,15°	— 13,2°	— 0,18	— 15,8
0,634	— 0,37°	— 14,6°	— 0,44	— 17,4
0,600	— 0,40°	— 16,7°	— 0,46	— 19,1

Die Mittelwerte sind etwa — 15° im Auer- und — 17,5° im Natriumlicht.

Cellobioseoson. [4]) Entsteht bei der Spaltung des Phenylcellobiosazons mit Benzaldehyd. Sirup. Wird durch Emulsin gespalten.

Maltose (Bd. II, S. 407).

Vorkommen: In der Gerste (Hordeum sativum L.) [5]). Über das Vorkommen von Maltose in jungen Keimpflanzen der Gerste sind die Literaturangaben einander widersprechend [6]). In den Blättern der Zuckerrübe (Beta vulgaris var. Rapa.) [7]). In der Frucht von Menispermum canadense [8]).

---

[1]) Emil Fischer u. Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2537 [1910].
[2]) Emil Fischer u. Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2538 [1910].
[3]) Wilhelm Schliemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 366—381 [1911].
[4]) Emil Fischer u. Géza Zemplén, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **365**, 1—6 [1909].
[5]) Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 73 [1903]; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **20**, 1223 [1906]. — O'Sullivan, Chem. News **52**, 293 [1885]; **53**, 56 [1886].
[6]) E. W. Lippmann, Chemie der Zuckerarten **2**, 1440 [1904]. — Lindet, Annales de la Brauerie et Distill. **1903**, 289; Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **26**, 641 [1903].
[7]) Lindet, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **50**, 281.
[8]) Ray E Neidig, Chem. News **102**, 40—41 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 668.

Bildung: Entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf lösliche Stärke[1]).

Bestimmung. Nachweis: In einem Gemisch aus beliebigen Disaccharidosazonen kann man Maltonazon dadurch erkennen, daß es in wässeriger Lösung bzw. Suspension durch Hefenmaltase gespalten wird und eine reduzierende Flüssigkeit liefert, die Glucose enthält. Die Prüfung auf Maltose läßt sich bequem mit 0,01 g Maltosazon ausführen[2]). Von den Methoden zur Bestimmung der Maltose liefert die von Kjeldahl genauere Werte, ist aber umständlicher als die maßanalytische von Bertrand. Man erhält ebenso genaue Werte, kann aber rascher arbeiten als bei der Kjeldahlschen Methode, wenn man diese Methode mit der von Bertrand kombiniert, indem man das durch Reduktion nach Kjeldahl gebildete Cuprooxyd mit Ferrisulfat umsetzt und die gebildete Menge Ferrosalz mit Kaliumpermanganat titriert. Für die so ermittelten Kupfermengen entnimmt man der Kjeldahlschen Tabelle den entsprechenden Wert für den Zucker[3]). Über die Lehmannsche Titration[4]). Kendall[5]) hat eine Reduktionsmethode ausgearbeitet, wobei Salicylsäure das Alkalitartrat der Fehlingschen Lösung ersetzt.

Physiologische Eigenschaften: Wird beim Aufbau der Erbsenkeime ebensogut wie Glucose verwertet[6]). Aus Maltose vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter allerdings nur in geringer Menge Stärke zu bilden[7]). Wird durch den Preßsaft von Aspergillus Wentii, Rhizopus tonkinensis, Mucor Mucedo, Mucor rhizopodiformis und Penicillium purpurogenum gespalten[8]). Aspergillus melleus hydrolysiert Maltose[9]). Penicillium Camemberti spaltet Maltose[10]). Die Hydrolyse mit Takadiastase und mit einem sehr wirksamen Invertasepräparat aus Hefe verläuft nach der unimolekularen Reaktionsformel[11]). In konz. Lösungen von Maltose konnte durch die Einwirkung von Fermenten aus Aspergillus oryzae bei schwach alkalischer Lösung die Bildung von nicht reduzierenden dextrinartigen Produkten beobachtet werden[12]). Wird durch Gynocardase nicht angegriffen[13]). Wird entgegen den Angaben von Dunstan, Henry und Auld[14]) durch Phaseolunatase überhaupt nicht angegriffen[15]). Ermöglicht in 10 proz. Lösung die vollständige Erhaltung der enzymatischen Kraft der Diastase bei 10 minutiger Erhitzungsdauer auf 60°[16]). Über die Hemmung der diastatischen Hydrolyse in Gegenwart von Maltose siehe bei Stärke. Wird unter der Einwirkung eines Gemisches aus Muskelplasma und Pankreasextrakt partiell hydrolysiert[17]). Dialysierter Pankreassaft greift Maltose nicht mehr an; Zusatz von Chloriden zu den unwirksamen Säften gibt ihnen zum Teil ihre hydrolysierende Kraft zurück[18]). Der Magen- und Darmsaft von Helix pomatia spaltet Maltose[19]). Maltose wird nur in unerheblichem Maße durch Darmsaft gespalten; das Reduktionsvermögen nimmt am Anfang der Einwirkung auffallenderweise ab statt zu[20]). Die Zersetzung von sub-

---

[1]) L. Massol, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 902—904 [1911].

[2]) Carl Neuberg u. Sumio Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 44 [1911].

[3]) Paul Beyersdorfer, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **35**, 556—559 [1912].

[4]) E. Ruff u. F. Lehmann, Archiv d. Pharmazie **247**, 516—526 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 304.

[5]) E. C. Kendall, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **34**, 317—341 [1912].

[6]) W. Zaleski u. N. Tutorski, Biochem. Zeitschr. **43**, 7—9 [1912].

[7]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[8]) Hans Pringsheim u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 367—385 [1909].

[9]) M. Yukoma, Journ. College Agric. Tokyo **1**, 357—366 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 743.

[10]) Arthur Wayland Dox, Journ. of Biol. Chemistry **6**, 461—467 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1757.

[11]) Alonzo Englebert Taylor, Journ. of Biol. Chemistry **5**, 405—407 [1909]; Chem. Centralblatt **1909**, I, 1389.

[12]) E. Pantanelli u. G. Faure, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 389—394 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 75.

[13]) Charles Watson Moore u. Frank Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**, 1285—1289 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1139.

[14]) Henry, Dunstan u. Auld, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **79**, 315 [1907].

[15]) Henry E. Armstrong u. Edward Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 349—367 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1064.

[16]) A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349—375 [1910].

[17]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **9**, 97—107 [1911].

[18]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **40**, 357—369 [1912].

[19]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 314—316 [1909].

[20]) Ugo Lombroso, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 73—96 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1848.

cutan injizierter Maltose ist in Versuchen an Kaninchen bei künstlicher Überhitzung gegenüber der Norm erhöht[1]). Von subcutan eingeführter Maltose wird unter dem Einfluß der Muskelarbeit deutlich (um ca. 20%) mehr zersetzt als bei Muskelruhe[2]). Zusatz von Maltose verlangsamt stets die Verdauung von Casein mit Pepsinsalzsäure. Diese Verlangsamung ist der zugefügten Maltosemenge proportional[3]). Wird im künstlich durchbluteten Säugetierherzen (Kaninchen, Hund) nicht verändert[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 410): Dispersionskoeffizient der Drehung in wässeriger Lösung $v/r = 2{,}13$[5]). Die Untersuchung der Mutarotation bestätigte im wesentlichen die Angaben von Schliephacke. Dispersionskoeffizient in Pyridin $v/r = 2{,}31$. Die Mutarotation weist in Wasser, in Pyridin und in Ameisensäure die gleiche Richtung, von links nach rechts auf. Von der Konzentration ist die Ablenkung sehr abhängig, da die Drehung mit der Verdünnung nicht unbeträchtlich steigt. Auch bei der Rotationsdispersion zeigt sich ein starker Einfluß der Konzentration. Dispersionskoeffizient in Ameisensäure $v/r = 2{,}29$[5]). Zeigt in wässeriger sowie in Pyridinlösung Mutarotation. Für eine Lösung von 5 g zu 100 ccm Pyridin war $[\alpha]_D^{20}$ Anfangswert: 97,93°, nach 14 Tagen 122,33°; konstanter Endwert 123,50°; nach dem Kochen: Anfangswert 129,03 und nach 132 Stunden 124,25°[6]). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3776 Cal.[7]). Über die Hydrolyse mit Citronensäure hat Pieraerts[8]) Versuche angestellt. Die hydrolysierende Wirkung der Säuren gegenüber Maltose hängt von ihrer elektrolytischen Dissoziation ab. Die Wirkungen der Säuren, die bei einer Verdünnung von $^1/_{15}$ normal nicht oder nur sehr schwach wirken, beginnt bei einer Konzentration von $^1/_4$ normal rapid anzusteigen. Die Hydrolyse wächst mit der Temperatur und mit der Konzentration der Maltoselösungen. Am ausgesprochensten ist diese Wirkung bei der Schwefelsäure zu beobachten[9]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 1,109[10]).

Nach Lewis[11]) sind bei der Einwirkung von Fehlingscher Lösung die Mengenverhältnisse, in denen die verschiedenen Säuren (Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Hexonsäuren, Glycerinsäure, Trioxybuttersäure) gebildet werden, wesentlich andere, als bei den einfachen Hexosen, Glucose, Fructose und Mannose[12]). Sodann entsteht aus Maltose wahrscheinlich α-Oxymethyl-d-ribonsäure. Während die genannten einfachen Hexosen d-Gluconsäure und kleine Mengen d-Mannonsäure geben, gibt Maltose große Mengen Glucosido-d-mannonsäure. Die Oxydation der Maltose durch Fehlingsche Lösung ist nicht von einer in Betracht kommenden Spaltung in 2 Mol. d-Glucose begleitet. Als Hauptprodukte der Oxydation entstehen monobasische Glucosidosäuren, die als solche bisher nicht isoliert werden konnten. Eine geringe Spaltung in 2 Mol. Glucose tritt möglicherweise ein, da bei nachträglicher Hydrolyse der gebildeten Glucosidosäuren immer weniger Glucose erhalten wird, als gebildet werden müßte, wenn nur die eine Hälfte des Maltosemoleküls, d. h. der Aldehydanteil, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$, oxydiert wäre. Aus den aus 24 g Maltose erhaltenen, durch Fehlingsche Lösung nicht mehr beeinflußbaren Glucosidosäuren wurden bei nachträglicher Hydrolyse durch 10stündiges Erhitzen mit 5proz. H_2SO_4 auf 100° im Mittel von 4 unabhängigen Versuchen 10,145 g d-Glucose und bei 3 ähnlichen Versuchen aus 144 g Maltose, 47,67 g, 55,04 g und 48,40 g Glucose erhalten. Nimmt man an, daß die verwendete Maltose die gewöhnliche Menge, d. h. 1 Mol. Krystallwasser enthalten hat, so würde die theoretisch mögliche Menge d-Glucose, die aus den Glykosidosäuren bei der Hydro-

---

[1]) H. Hohlweg u. F. Voit, Zeitschr. f. Biol. **51**, 491—510 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 567.

[2]) H. Hohlweg, Zeitschr. f. Biol. **55**, 396—408 [1910].

[3]) N. E. Goldthwaite, Journ. of Biol. Chemistry **7**, 69—81 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1273.

[4]) Hugh Maclean u. Ida Smedley, Journ. of Physiol. **45**, 462—469 [1910]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1443.

[5]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.

[6]) Gerhard Schliephacke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **377**, 164—188 [1910].

[7]) Albert G. Emery u. Francis G. Benedict, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 301—307 [1911].

[8]) J. Pieraerts, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. **26**, 562—573 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1271.

[9]) W. Kopaczewski, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **11**, 850—853 [1912].

[10]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

[11]) W. Lee Lewis, Amer. Chem. Journ. **42**, 301—319 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 22—23.

[12]) U. J. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 236.

lyse hätte entstehen können, genau die Hälfte der ursprünglich angewandten Zuckermenge betragen haben. Zieht man in Betracht, daß d-Glucose selbst beim Erhitzen mit 5 proz. H_2SO_4 auf 100° nicht vollkommen unverändert bleibt, so ergibt sich aus den ermittelten Tatsachen, daß das Maltosemolekül durch Fehlingsche Lösung hauptsächlich als solches unter B. von Glucosidosäuren oxydiert wird. Die bekannte Tatsache, daß 1 Mol. Glucose, $C_6H_{12}O_6$, bei der Einwirkung von Fehlingscher Lösung 2,48 Atome aufnimmt, 1 Mol. Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, dagegen nur 2,86 Atome, findet dadurch ihre Erklärung. Die auffallendste Verschiedenheit, die Maltose einerseits und die einfachen Hexosen, Glucose, Fructose und Mannose andererseits bei der Einwirkung von Fehlingscher Lösung aufweisen, besteht in den relativen Mengen Ameisen- und Kohlensäure, die gebildet werden. 100 g Maltose gaben 3,60 g Ameisensäure und 7,37 g CO_2, während aus 100 g einer einfachen Hexose 2,0—4,0 g CO_2 und 12—14 g Ameisensäure erhalten worden sind. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß aus Mannose, Glucose und Fructose neben Glykol- und Hexonsäuren große Mengen Glycerin- und Trioxybuttersäure entstehen, während bei der Maltose die Gegenwirkung einer monobasischen 3 oder 4 C-Atome enthaltenden Säure unter den Oxydationsprodukten überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Der Aldehydanteil des Maltosemoleküls muß deshalb unter den vorliegenden Bedingungen in wesentlich anderer Weise oxydiert werden, als bei den einfachen Aldohexosen[1]). Säuredissoziationskonstanten bei 17°—18°: $18{,}10^{-13}$ [2]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Bildung von Monosacchariden und Osonen ein. Bei längerem Stehen fällt die Naphthoresorcinprobe positiv aus[3]). Die Zersetzung der 10 proz. wässerigen Glucoselösung bei 10-stündiger Einwirkung einer 110-Volt-Lampe in 2 cm Entfernung bei 80—90° ergab bezogen auf 100 Vol. brennbarer Gase: 12 Vol. Kohlenoxyd, 11 Vol. Methan, 77 Vol. Wasserstoff, 21 Vol. Kohlensäure[4]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren unter Melanoidinbildung langsam[5]). Maltose reagiert kaum mit Diphenylmethandimethyldihydrazin[6]).

Gärung (Bd. II, S. 411): Wird durch Bacillus bulgaricus nicht vergoren[7]). Wird durch Bacterium vulgare (Proteus vulgaris), Bacterium cloacae Jordan, Bacterium lactis aerogenes Escherich, Bacillus Fitzianus und Bacterium coli commune bis zu Konzentrationen von 40% Maltose vergoren. Bacterium lactis aerogenes verträgt sogar 50 proz. Lösungen. Als Spaltungsprodukte entstehen Alkohol, Aceton, Milchsäure und Essigsäure[8]). Pseudodysenteriestämme, einschließlich der Flexnerstämme, und die Krauseschen echten Dysenteriestämme zersetzen in erheblichem Grade Maltose. Als Spaltungsprodukte werden daraus unter anderem Kohlensäure, Alkohol, Fettsäuren, besonders Buttersäure erzeugt[9]). Typhusbacillus verhält sich in Gegenwart von Maltose ebenso unregelmäßig wie in Gegenwart von Traubenzucker. Versuche mit Typhus A und B, sowie mit Enteritis Gärtner ergaben ähnliche Resultate[10]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen vergoren[11]). Wird in Chloroformwasser von keiner lebenden Hefe gespalten. In Gegenwart anderer Antiseptica tritt Spaltung ein[12]). Monilia candida vergärt Maltose viel langsamer als Glucose. Von gewöhnlicher Bierhefe wird im allgemeinen Maltose etwa ebenso schnell vergoren wie Glucose und Rohrzucker[12]). Eine sehr maltasearme Hefe spaltete die Maltose zu Glucose wenig oder nicht schneller als die Vergärung der Glucose stattfindet. Trotzdem wird von dieser Hefe Maltose annähernd ebenso schnell vergoren wie Glucose[13]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe vergoren[14]). Wird von Rhizopus Delemar und Rhizopus

---

[1]) W. Lee Lewis, Amer. Chem. Journ. **42**, 301—319 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, 22—23.

[2]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

[3]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].

[4]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 395—397 [1910].

[5]) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].

[6]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1501 [1910].

[7]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

[8]) Joh. Mendel, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 290—330 [1911].

[9]) Winter, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **70**, 273—305 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1485.

[10]) Fritz Ditthorn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **67**, 497—509 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1125.

[11]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

[12]) Hans Euler u. Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 85 [1911].

[13]) Hans Euler u. Gunnar Lundequist, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 97—112 [1911].

[14]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1483.

nigricans vergoren[1]). Rhizopus Batatas vergärt Maltose unter Alkoholbildung[2]). Wird durch Rhizopus chinensis in Milchsäure übergeführt[3]).

Derivate: Hexacetylmaltose.[4]) Amorphes Pulver, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D = +133,96°$ in Benzol ($p = 2,5$ bis 4); $[\alpha]_D = +139,96°$ in Chloroform.

Heptaacetylmaltose[5]) $C_{12}H_{15}O_{11}(C_2H_3O)_7 = C_{26}H_{36}O_{18}$. Mol.-Gewicht: 636,29. Aus Acetochlormaltose, sowie aus der amorphen Acetobrommaltose beim Schütteln mit Silbercarbonat in feuchtem Äther. Die Heptaacetylmaltose scheidet sich während der Operation krystallinisch aus. Wenn nach ca. 2 Stunden eine Probe der ätherischen Lösung kein Halogen mehr enthält, wird der unlösliche Teil abgesaugt und mit ziemlich viel Chloroform ausgekocht. Beim Verdampfen der Flüssigkeit bleibt ein Rückstand, der aus heißem abs. Alkohol umkrystallisiert wird. Nach 3maligem Umkrystallisieren gewinnt man 2,3 g Substanz oder 58% der Theorie. Feine Nadeln. Schmelzp. 176—171° (korr. 179—180°). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, besser in heißem; sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Benzol, Chloroform und Acetylentetrachlorid. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme sehr stark. Zeigt schwache Mutarotation. $[\alpha]_D^{16°}$ in Acetylentetrachlorid $= +72,62°$ bis $76,66°$ ($\pm 0,2°$); (0,1143 g; Gesamtgewicht 2,2219 g, spez. Gewicht 1,5747).

Oktacetylmaltose. Entsteht in maximaler Ausbeute aus fester Maltose mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0°. Acetyliert man dagegen eine Lösung von Maltose in Pyridin, welche konstante Enddrehung angenommen hat, so erhält man viel geringere Mengen dieses Acetats neben sirupösem Acetat, und aus einer zum Sieden erhitzt gewesenen Pyridinlösung der Maltose mit höchstem Drehungswert entstehen noch viel geringere Mengen des festen Acetats. Heptacetylchlormaltose gibt mit Eisessig und Natriumacetat ebenfalls die bekannte β-Oktacetylmaltose[6]).

Ester mit p-Chlorbenzoylchlorid.[7]) Unter Wasser fest werdend. Schmelzp. 120—125°.

Ester mit m-Nitrobenzoylchlorid $C_{12}H_{14}(C_6H_4NO_2CO)_8O_{11}$. Schmelzp. 90—92°.

Ester mit Benzolsulfochlorid.[7]) Schmelzp. 76—80°. Zersetzungsp. bei 180°.

β-Heptaacetylbrommaltose[8]) (Bd. II, S. 413) $C_{26}H_{35}O_{17}Br$. Mol.-Gewicht 699,20. Enthält 11,43% Br. Die direkte Behandlung von Maltose mit Acetylbromid gibt nicht das aus Oktaacetylmaltose und flüssigem Bromwasserstoff erhaltene krystallisiertes Produkt, sondern einen amorphen Körper, der aber in der Hauptsache Heptaacetylbrommaltose ist, und für verschiedene Operationen brauchbar ist.

Maltose-o-carboxyanilid[9]) $C_{19}H_{27}O_{12}N + H_2O$. Aus Maltose in Alkohol und Anthranilsäure. Schmelzp. 153—155°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. $[\alpha]_D^{20} = +48,9° \rightarrow +68,0°$ ($c = 0,9195$ in Methylalkohol).

Maltosephenylosazon (Bd. II, S. 413). Wird durch den Gastrointestinalsaft der Weinbergsschnecke gespalten[10]).

p-Jodphenylmaltosazon[11]) $C_{12}H_{20}O_9 \cdot (N_2H \cdot C_6H_4J)_2 = C_{24}H_{30}O_9N_4J_2$. Mol.-Gewicht 772,12. Zu einer Lösung von 6 g Maltoson[12]) in 15 ccm Wasser gibt man eine noch warme Lösung von 9 g p-Jodphenylhydrazin[13]) in 50 ccm Alkohol. Nach 3stündigem Aufbewahren im Brutschrank beginnt beim Reiben die Krystallisation des Osazons in gelben Nädelchen. Man läßt noch 15 Stunden im Brutraum stehen, bringt das Rohprodukt mit 80 ccm 60proz. und 600 ccm heißem abs. Alkohol in Lösung und läßt erkalten. Nach nochmaligem Umkrystallisieren ist die Substanz rein. Ausbeute 4 g. Gelbe Nädelchen. Bei ziemlich raschem

[1]) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.
[2]) R. Nakazawa, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **24**, 482—487 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1681.
[3]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].
[4]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 89—95 [1912].
[5]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2524 [1910].
[6]) Gerhard Schliephacke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **377**, 164—188 [1910].
[7]) Jos. Gatterbauer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, 265—290 [1911].
[8]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2523 [1910].
[9]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **99**, 161—168 [1911].
[10]) H. Bierry u. J. Giaja, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 268—270 [1908].
[11]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1134 [1913].
[12]) Emil Fischer u. E. F. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902]. — Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 1903 [1911].
[13]) A. Neufeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 98 [1888].

Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Osazon nach geringem Sintern bei 208° (korr.) unter Zersetzung. Doch ist, wie bei allen Osazonen, der Schmelzpunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängig. In Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, ziemlich leicht in warmem 60proz. Alkohol, sehr leicht in Pyridin. 0,1159 g Substanz in Pyridin gelöst; Gesamtgewicht 2,3533, spez. Gewicht $d^{20}/_4 = 1,004$. Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht bei 20° 15 Minuten nach dem Auflösen 4,10° nach rechts; nach 24 Stunden 3,39° nach rechts; nach 48 Stunden 3,40° nach rechts; mithin $[\alpha]_D^{20°} = +82,92°$ nach 15 Minuten, $[\alpha]_D^{20} = +68,56°$ nach 24 Stunden, und $+ 68,76°$ nach 48 Stunden.

Hepta-(tribenzoylgalloyl-)p-Jodphenylmaltosazon[1] $(C_{28}H_{17}O_7)_7C_{12}H_{13}O_9(N_2H \cdot C_6H_4J)_2 = C_{220}H_{142}O_{58}N_4J_2$. Mol.-Gewicht 4021. 0,857 g p-Jodphenylmaltosazon (1 Mol.) werden mit einer Lösung von 5 g Tribenzoylgalloylchlorid (9 Mol.) und 2,6 g trocknem Chinolin (18 Mol.) in 10 ccm trocknem Chloroform bei Zimmertemperatur etwa 1 Stunde geschüttelt, bis das Osazon klar gelöst ist; jetzt wird die Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der weitere Verlauf der Synthese läßt sich optisch verfolgen. Nach 2 Stunden beträgt für weißes Licht im $^1/_2$-dm-Rohr die Drehung $+2,06°$, nach 25 Stunden $-0,23°$, nach 42 Stunden $-0,42°$, nach 65 Stunden $-0,39°$. Die Konstanz der Drehung ist ein Zeichen für die Beendigung der Reaktion. Durch Eingießen in 120 ccm Alkohol wird das Produkt isoliert, durch 5maliges Fällen der Acetonlösung mit Alkohol gereinigt und bei 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Amorphes hellgelbes Pulver; sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Aceton, Chloroform und Benzol. Im Capillarrohr beginnt gegen 145° zu sintern und ist gegen 160° zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen. 0,2268 g der 5mal umgefällten Substanz in Acetylentetrachlorid gelöst. Spez. Gewicht $d^{20}/_4 = 1,569$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Auerlicht, das durch eine Bichromatlösung filtriert ist, 1,25° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -8,54°$. Mol.-Gewicht kryoskopisch in Bromoformlösung gefunden: 3503 (Mittelwert).

Isomaltose (Bd. II, S. 414).

Derivate: Isomaltosazon. Wird von Hefefermenten nicht angegriffen, d. h. ergibt unter ihrer Einwirkung keine reduzierende Lösung[2]). Durch Kochen mit 1,5proz. Schwefelsäure wird unter Bildung von Glucose zerlegt, der durch Drehung, Reduktion und Gärung nachgewiesen werden kann[2]).

Lactose (Bd. II, S. 417).

Vorkommen: In der Frucht von Menispermum canadense[3]).

Darstellung: Nähere Angaben über das Verfahren der Darstellung des Milchzuckers aus Molke hat Aufsberg[4]) veröffentlicht. Fabrikation[5]).

Nachweis und Bestimmung: Nachweis im Harn: Man erwärmt 5 ccm des Harns mit 3—4 ccm starker mindestens 10proz. Ammoniaklösung und 4 Tropfen Kalilauge im Wasserbade. Bei Gegenwart von Milchzucker färbt sich die Mischung himbeer- oder rubinrot. Glucose allein bewirkt bei dieser Probe eine braune bis braunrote Färbung, wenn der Zuckergehalt mehr als 1% beträgt; bei geringerer Menge Glucose (0,5—1%) tritt kaum eine Färbung ein. Glucose in Gegenwart von Milchzucker beeinträchtigt die Reaktion des letzteren nur unwesentlich, wenigstens solange der Glucosegehalt nicht größer als 1% ist[6]). Bourdet[7]) weist darauf hin, daß die sich in der Literatur befindlichen Reduktionskoeffizienten für Lactose, bezogen auf eine mit Glucose oder Invertzucker eingestellte Fehlingsche Lösung, erheblich schwanken, und zwar für wasserfreie Lactose von 0,0647—0,0724 und für wasserhaltige Lactose von 0,0681—0,0762. Man soll daher die Fehlingsche Lösung

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1135 [1913].

[2]) Carl Neuberg u. Sumio Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 44 [1911].

[3]) Ray E. Neidig, Chem. News **102**, 40—41 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 668.

[4]) Th. Aufsberg, Chem.-Ztg. **34**, 885 [1910].

[5]) A. Burr u. F. M. Berberich, Milchwirtschaftl. Centralbl. **7**, 241—264 [1911]; Chem.-Ztg. **35**, 751—752, 776—777, 794—796 [1911].

[6]) Wöhlk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 670 [1905]. — Malfatti, Centralbl. f. Krankh. d. Harn- u. Sexualorgane **16**, 68. — W. Autenrieth u. Albert Funk, Münch. med. Wochenschr. **58**, Nr. 32 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1382.

[7]) L. Bourdet, Bull. des sc. Pharmacol. **17**, 16—19 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1295.

für Bestimmung der Lactose stets mit einer reinen Lactoselösung von nahezu der gleichen Konzentration, wie die der zu titrierenden Lösung einstellen[1]). Über die Lehmannsche Titration[2]). Kendall[3]) hat eine Reduktionsmethode ausgearbeitet, wobei die Salicylsäure an Stelle des Alkalitartrats der Fehlingschen Lösung verwendet wird. Eine Modifizierung der Methode von Pavy hat Sanfelici[4]) vorgeschlagen. 50 ccm Milch werden in einem womöglich etwas breithalsigen, graduierten, mit Glasstöpsel versehenen Meßzylinder von 150—200 ccm Inhalt abgemessen, 17,5 g Ammonsulfat hineingeschüttet und durch energisches Schütteln in Lösung gebracht. Alsdann fällt man mit gesättigter Ammonsulfatlösung auf 100 ccm auf, mischt, filtriert und polarisiert[5]). Nach Jahnson-Blohm[6]) verursacht die Gegenwart von Ammoniumsulfat in 4—6 proz. Milchzuckerlösungen eine Verminderung des Drehungsvermögens, wodurch die Werte um rund 0,1% kleiner erhalten werden. Über die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch durch Fällung mit Ammoniumsulfat hat Kretschmer[7]) Versuche angestellt. Man kann Lactose in Gegenwart des gewöhnlich vorkommenden Zuckers bestimmen auf Grund der Tatsache, daß Bierhefe Lactose nicht zu vergären vermag[8]). Die Enzyme Lactase und Maltase kommen nie vereint in Hefe vor, wenn es auch wahrscheinlich ist, daß Saccharomyces cerevisiae unter geeigneten Umständen auch Lactose vergärt. Man läßt 0,5 g gewaschene Bierhefe mit 100 ccm der 2—3 proz. Zuckerlösung 60—70 Stunden bei 27° stehen, wenn nötig unter Zusatz von etwas sterilem Hefewasser oder Asparagin. Nach Beendigung der Gärung wird filtriert, zur Entfernung des Alkohols gekocht und mit Fehlingscher Lösung titriert. Die Verwendung von Reinkulturen von Hefe bietet keinen Vorteil gegenüber gut gewaschener Bierhefe. Bei Gegenwart von Dextrinen ist das Verfahren nicht anwendbar[8]). Eine colorimetrische Bestimmung der Lactose im Harn und in der Milch haben Autenrieth und Funk ausgearbeitet[9]). Zur Bestimmung in Milch wurde die Oxydation der Lactose mit $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganat vorgeschlagen[10]).

Eine vereinfachte Technik zur genauen Bestimmung des Caseins und der Lactose in der Kuhmilch hat R. Malenfant[11]) vorgeschlagen. Man kann Lactose in Milch polarimetrisch ermitteln, indem man zunächst mit Quecksilbernitrat, dann noch mit Phosphorwolframsäure die Lösung fällt[12]).

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 419): Penicillium Camemberti spaltet Lactose[13]). Wird durch den Preßsaft von Allescheria Gayonii und von Aspergillus Wentii gespalten[14]). Das aus einer mit Preßhefe vergorenen Stachyoselösung durch Alkohol gefällte Fermentpulver hydrolysiert nicht Lactose[15]). Wird durch den Darmsaft von Helix pomatia gespalten[16]). Darmsaft des Rinderfoetus und Mandelemulsin sind ohne Wirkung. Milchzucker wird durch normales Blutserum nicht gespalten[17]). Ist gegen ein Gemisch von Muskelplasma und Pankreasextrakt indifferent[18]). Milchzucker wird durch Darmsaft gar nicht hydrolysiert; in einigen

---

[1]) L. Bourdet, Bull. des sc. Pharmacol. **17**, 16—19 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1295.

[2]) E. Rupp u. F. Lehmann, Archiv d. Pharmazie **247**, 516—526 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 304.

[3]) E. C. Kendall, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 317—341 [1912].

[4]) Ricciardo Sanfelici, Stazioni sperim. agrarie ital. **45**, 908—916 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 566.

[5]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 89—95 [1912].

[6]) G. Jahnson-Blohm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 441—443 [1913].

[7]) Erich Kretschmer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 286—291 [1913].

[8]) Julian L. Baker u. H. F. E. Hulton, The Analyst **35**, 512 [1910].

[9]) W. Autenrieth u. Albert Funk, Münch. med. Wochenschr. **58**, Nr. 32 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1382.

[10]) Temistocle Jona, Boll. della Soc. Med.-Chim. di Pavia 1910. Chem. Centralbl. **1910**, II, 1328.

[11]) R. Malenfant, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 390—397 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 65.

[12]) H. Droop Richmond, The Analyst **35**, 516 [1910].

[13]) Arthur Wayland Dox, Journ. of Biol. Chemistry **6**, 461—467 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1757.

[14]) Hans Pringsheim u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 367—385 [1909].

[15]) J. Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 167—173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.

[16]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 949—952 [1909].

[17]) Emil Abderhalden u. Carl Brahm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 229 [1910].

[18]) P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 347—351 [1912].

Fällen jedoch nicht immer, durch Darmsaft + Pankreassaft. Parenterale Zufuhr (subcutane) von Lactose vermag ein Spaltungsvermögen für Michzucker hervorzurufen; nach 10 Tagen ist dieses jedoch trotz kontinuierlicher subcutanen Injektionen verschwunden[1]). Organbrei aus den Brustdrüsen säugender Katzen, Ziegen, Kaninchen und einer Kuh war nicht imstande, Lactose zu hydrolysieren[2]). Lactose behält ihr Spaltungsvermögen gegen Stärke in Abwesenheit von Chloride[3]). Als 50 g Milchzucker an Hunden verfüttert waren, war kein charakteristischer Ausschlag im Drehungsvermögen des Blutserums bzw. Plasmas eingetreten[4]). Blutplasma und Serum, das nach Rohrzuckerinjektion an den Tieren den Rohrzucker spaltete, griff auch Milchzucker an. Auffallenderweise nahm unter der Einwirkung des Plasmas bzw. Serums das ursprüngliche Drehungsvermögen ab. Manchmal trat zunächst eine stärkere Drehung nach rechts ein, dann folgte ein Abfall nach links. Weitere Untersuchungen müssen ergeben, in welcher Weise der Milchzucker verändert wird. Das Drehungsvermögen änderte sich konstant, doch war der Grad der Änderung in den einzelnen Fällen ein recht verschiedener. Wird dem Versuchstier Milchzucker subcutan injiziert, so spaltete das Blutplasma bzw. Serum Milchzucker. Das Spaltungsvermögen tritt nach etwa 7—8 Stunden, auch früher auf und bleibt noch nach 14 Tagen behalten[5]). Eingabe von Phloridzin bewirkt bei Ziege ein deutliches Sinken des Lactosegehaltes der Milch. Der niedrigste Stand zeigte sich am Tage der intensivsten Glucosurie bzw. am darauffolgenden Tag[6]). Im Harn wird Lactose und Glucose ausgeschieden[6]). Der subcutan injizierte Milchzucker wird quantitativ im Urin wiedergefunden. Ebenso wie durch erhöhte Körpertemperatur konnte auch durch Muskelarbeit eine Zersetzung des subcutan einverleibten Zuckers nicht erzielt werden[7]). Hunde und Kaninchen, welchen man Lactose verfütterte, schieden keine Schleimsäure im Harn aus[8]). Wird bei rectaler Verabreichung schlechter wie Glucose resorbiert[9]). Ist ebenfalls Glykogenbildner, wenn auch in geringerem Maße als die übrigen Zuckerarten[10]). Nach Verfütterung von Lactose an Weinbergschnecken (Helix pomatia) trat im Körper der Tiere Glykogen auf[11]). Nach intravenöser Injektion von Lactose an Kaninchen war kein Glykogenansatz in der Leber zu beobachten[12]). Wahrscheinlich ist der Blutzucker die Vorstufe beider Lactosekomponenten, sowohl der Galaktose als der Glucose[6]). Mit Milchzuckerlösungen sind höhere und länger dauernde Fiebersteigerungen als mit Kochsalzlösungen zu erzielen. Am intensivsten sind die Temperaturerhöhungen bei der Injektion isotonischer Milchzuckerlösungen[13]). Hier hat Zusatz von Chlorcalcium keinen hemmenden Einfluß[13]). Erweist sich auch bei künstlich erhöhter Körpertemperatur nach subcutaner Injektion für die Zellen des Organismus (Kaninchen) unangreifbar[14]). Bei weiblichen Tieren (Ziegen, Hühner) tritt nach Entfernung der Milchdrüsen bei der Geburt eine konstante, aber in der Höhe der Zuckerausscheidung schwankende Glucosurie auf; sie stellt sich rasch ein und verschwindet in 24 Stunden. Bei milchenden Tieren (Ziegen, Kühen) folgt der Amputation der Brustdrüsen alsbald eine Glucosurie, deren Höhe wechselt, und die in 24—48 Stunden wieder erlischt. Diese Glucosurien sind durch den Eintritt einer Hyperglucämie bedingt, und jede nicht allzu übermäßige Hyperglucämie auf der Höhe der Lactation führt zu einer Lactosurie. Phlorrhidzininjektionen rufen bei säugenden Tieren genau wie bei nichtmilchenden oder bei männlichen Tieren lediglich Glucosurie hervor[15]).

---

[1]) Ugo Lombroso, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 73—96 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1848.

[2]) H. C. Bradley, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 431—439 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 945.

[3]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **40**, 357—369 [1912].

[4]) Emil Abderhalden u. Paul Kawohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 13 [1910].

[5]) Emil Abderhalden u. Georg Kapfberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 26 [1910].

[6]) D. Noël Paton u. E. P. Cathcart, Journ. of Physiol. **42**, 179—188 [1911].

[7]) Hohlweg, Zeitschr. f. Biol. **55**, 396—408 [1910].

[8]) William C. Rose, Journ. of Biol Chemistry **10**, 123—138 [1911].

[9]) H. W. Bywaters u. Rendle Short, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 426—445 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1829.

[10]) Hans Murschhauser, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 255 [1911].

[11]) H. Erhard u. Zieglwallner, Zeitschr. f. Biol. **58**, 541—557 [1912].

[12]) Kuniomi Ishimori, Biochem. Zeitschr. **48**, 332—346 [1913].

[13]) Adolf Bingel, Archiv f. experim. Biol. u. Pharmakol. **64**, 1—27 [1910].

[14]) H. Hohlweg u. F. Voit, Zeitschr. f. Biol. **51**, 491—510 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 567.

[15]) Ch. Porcher, Biochem. Zeitschr. **23**, 370—401 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1637.

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 420): Über die Adsorption von Lactose durch Blutkohle haben Wiegner und Burmeister Versuche angestellt[1]). Die Menge Milchzucker, welche in der Stunde hydratisiert oder dehydratisiert wird, beträgt bei 0°: 3,4%, bei 25°: 51,1%. Die Umwandlung der verschiedenen Formen des Milchzuckers in wässeriger Lösung wird nach Hudson[2]) durch die Gleichung:

$$\underset{(\alpha\text{-Anhydrid})}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightleftarrows \underset{(\text{Hydrat})}{C_{12}H_{24}O_{12}} \rightleftarrows H_2O + \underset{(\beta\text{-Anhydrid})}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

wiedergegeben.

Die erste Reaktion spielt sich im Verhältnis zur zweiten sehr rasch ab, Hydrat und α-Anhydrid stehen stets miteinander im Gleichgewicht. 100 Teile gesättigte Lösung enthalten bei 0° 10,6, bei 89° 58,2 Teile Milchzucker, wenn man von dem Hydrat ausgeht, ferner bei 0° 42,9 und bei 100° 61,2 Teile (Endlöslichkeiten), wenn man von dem β-Anhydrid ausgeht; aus diesen Zahlen lassen sich die Anfangslöslichkeiten berechnen, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß unabhängig von der Temperatur in der wässerigen Lösung 1,5 Teile β-Anhydrid mit 1 Teil Hydrat im Gleichgewicht stehen. Die molekulare Depression des Gefrierpunktes beträgt für Konzentrationen bis zu ca. 50 Millimol in 100 g Wasser 1,87; sie ändert sich im angegebenen Intervall nicht mit der Konzentration; es findet also bei zunehmender Verdünnung nicht etwa eine Depolymerisation des Milchzuckers statt. Die Löslichkeitskurven der Hydrats und des β-Anhydrids schneiden sich bei 92—93°; dies ist also der Umwandlungspunkt. Eine direkte Bestimmung dieses Punktes scheiterte an der allzu langsamen Löslichkeit des Hydrats; ebensowenig gelang eine densimetrische Bestimmung, da beide Formen des Milchzuckers sehr annähernd gleiche Durchmesser zeigen. Durch Dampfdruckbestimmungen von wässerigen Lösungen beider Formen ergibt sich als Umwandlungspunkt 94°; als wahre Umwandlungstemperatur wird das Mittel beider Methoden, 93°, angenommen. Um $[\alpha]_D$ der beiden Formen des Milchzuckers zu bestimmen, wurde eine gewisse Menge des Hydrats oder β-Anhydrids in Wasser gelöst und nach 5, 10 und 20 Minuten die Drehung abgelesen. Aus diesen Werten ließ sich die Anfangsdrehung (r_0) berechnen. Endlich wurde die Enddrehung (r_∞) nach Zusatz von wenig Soda zur Ausschaltung der Mutarotation bestimmt. Unabhängig von der Temperatur (15 oder 25°) ergab sich für das Hydrat $r_0 : r_\infty = 1{,}55$, und entsprechend für das β-Anhydrid der reziproke Wert 0,64. Unter Zugrundelegung der von Schmoeger angegebenen Enddrehung des Milchzuckers, $[\alpha]_D = +55{,}3°$, berechnet sich daraus als $[\alpha]_D^{20}$ für das dem Hydrat entsprechende α-Anhydrid 86,0°, für das β-Anhydrid 35,4° Die Gleichgewichtskonstante für die Hydratation in Lösung ergibt sich zu 1,54; sie ändert sich nicht mit der Verdünnung[2]). Die Dichten der Lösungen lassen sich als Funktion der in Gewichtsprozenten angegebenen Konzentration aus der Formel[3]):

$$D^{20}/_4 = 0{,}9982 + 3{,}7585\,x \cdot 10^{-3} + 1{,}1284\,x^2 \cdot 10^{-5} + 5{,}8405\,x^3 \cdot 10^{-8}$$

ableiten. Die Formel ist bis zu einem Gehalt von 62% richtig. Als wahrscheinlicher Wert für die Dichte des reinen flüssigen Milchzuckers berechnet sich der Wert $D^{20}/_4 = 1{,}5453$. Beim Lösen des Milchzuckers in Wasser findet Kontraktion statt, die von der Konzentration abhängt. Die Kontraktion erreicht ihren größten Betrag von 0,596 ccm für 100 ccm Lösung bei 20° bei einer Konzentration von 54,03%[2]). Lactose ist weniger löslich in Pyridin, als von Holty[4]) angegeben wird[5]). In Ameisensäure sehr leicht löslich[5]). Dispersionskoeffizient der Drehung in wässeriger Lösung $v/r = 2{,}47$. Die Mutarotation in Pyridin konnte wegen der geringen Löslichkeit der Lactose nicht genau bestimmt werden. Der Dispersionskoeffizient in Pyridin ist der höchste, der je beobachtet wurde, $v/r = 2{,}94$. In Ameisensäure (99,8%) dreht die Lactose nach rechts, die Mutarotation verläuft im entgegengesetzten Sinne als in wässeriger Lösung, nämlich von links nach rechts. Dispersionskoeffizient in Ameisensäure $v/r = 2{,}30$[5]). Bei Vergleich der Drehung einer reinen 5 proz. Milchzuckerlösung mit der einer 5 proz. Milchzuckerlösung, der 17,5 g Ammoniumsulfat hinzugesetzt waren, konnte nach Ausgleich der durch den Salzzusatz bewirkten Volumzunahme in der Kontrollprobe mit Wasser,

---

[1]) Georg Wiegner u. Frerik Burmeister, Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide **8**, 126 bis 133 [1911].

[2]) C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc, **30**. 1767—1783 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 275.

[3]) W. Fleischmann u. G. Wiegner, Journ. f. Landwirtsch. **58**, 45—64 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 247.

[4]) Holty, Journ. of Physical Chemistry **9**, 764 [1906].

[5]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.

keine Differenz gefunden werden[1]). Mol.-Gewicht nach der Methode des osmotischen Druckes gemessen[2]) 359,5. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3737 Cal.[3]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $6{,}10^{-13}$[4]). Wird 10 g Lactose in wässerig-alkoholischer Lösung mit 1,5 g Nickeloxyd und Nickel, und 74 Atm. Wasserstoff reduziert, so ist die Reduktion bei 130—135° innerhalb 8 Stunden zu Ende, und dabei entsteht viel Dulcit[5]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Bildung von Monosaccharide und Osone ein[6]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 1,096 und 1,088[7]). Reagiert mit Glykokoll und anderen Aminosäuren unter Melanoidinbildung langsam[8]). Lactose reagiert kaum mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin[9]).

Gärung (Bd. II, S. 423): Untersuchungen über die Mutation und Veränderlichkeit des Gärvermögens der Bakterien gegen Lactose, und über Mutation bei höheren Pflanzen haben gezeigt, daß die Zahl der auftretenden veränderten Individuen sehr groß ist, mindestens 50%, während bei höheren Pflanzen nur 1—3% beobachtet wurden. Das Lactosevergärungsvermögen tritt nicht sprunghaft auf, sondern wird allmählich in zunehmendem Grad im Verlauf vieler Generationen ausgebildet. Zur Ausbildung der neuen Fähigkeit ist Vermehrung der Keime nötig; ohne Wachstum bleibt der Milchzucker ohne Einfluß auf die Mikroben. Die in Milchzucker Knöpfe bildenden Stämme werden durch kein anderes Kohlenhydrat dazu gebracht[10]). Pseudodysenteriestämme, einschließlich der Flexnerstämme, und die Krauseschen echten Dysenteriestämme zersetzen in geringem Maße Milchzucker. Als Spaltungsprodukte werden daraus unter anderem Kohlensäure, Alkohol, Fettsäuren, besonders Buttersäure erzeugt[11]). Wird durch Bacillus bulgaricus unter Bildung von Milchsäure vergoren[12]). Bacterium coli liefert in Milchzuckerlösungen bei Zusatz von Pepton Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure[13]). Wird von Bacterium vulgare (Proteus vulgaris), Bacterium cloacae Jordan, Bacterium lactis aerogenes Escherich, Bacillus Fitzianus und Bacterium coli commune vergoren. Als Gärungsprodukte entstehen Alkohol, Aceton, Milchsäure und Essigsäure. Mit steigender Konzentration des Zuckers nimmt bei allen untersuchten Bakterien die flüchtige Säure zu, die nichtflüchtige Säure ab[14]). Pseudomonas Cowardi vergärt nicht Milchzucker[15]). Bacterium coli hat in wässeriger sowie in physiologischer Kochsalzlösung keine Einwirkung auf Lactose. In Uschinskyscher Lösung wirkten unter 9 Stämmen 3, in Bouillonlösung alle. Bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Bouillonlösung wird eine 5,660 proz. Lösung in 6 Tagen quantitativ vergoren. Darmbakterien vergären in Bouillonlösung von 4,705% in 2 Tagen 100% des Zuckers[16]). Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe nicht vergoren[17]). Wird von Rhizopus Delemar und Rhizopus nigricans nicht vergoren[18]). Wird durch Rhizopus chinensis nicht in Milchsäure überführt[19]). Rhizopus Batatas vergärt Milchzucker unter Alkoholbildung[20]).

---

[1]) Erich Kretschmer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 286—291 [1913].
[2]) Eugène Fouard, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 637—646 [1911].
[3]) Albert G. Emery u. Francis G. Benedict, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 301—307 [1911].
[4]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].
[5]) Wl. Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3226 [1912].
[6]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].
[7]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.
[8]) L. C. Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 66—68 [1912].
[9]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1501 [1910].
[10]) Josef Klein, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **73**, 87—118 [1913].
[11]) Winter, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **70**, 273—305 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1485.
[12]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].
[13]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 352 [1889].
[14]) Joh. Mendel, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 290—330 [1911].
[15]) Harald Huss, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **25**, 401—406 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 293.
[16]) Ch. Ed. Schmidt, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 577—582, 596—603, 609—615, 626—631 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 43.
[17]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912].
[18]) J. Hanzawa, Mythol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.
[19]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].
[20]) R. Nakazawa, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **24**, 482—487 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1681.

Derivate: Acetobromlactose (Bd. II, S. 425). Die Darstellung nach der Vorschrift von Ditmar[1]) aus trocknem Milchzucker mit Acetylbromid gelingt manchmal, mißglückt aber oft aus unbekannten Ursachen[2]). Viel bequemer ist folgendes Verfahren. 40 g Octaacetyllactose vom Schmelzp. 85—90°, dargestellt nach M. Schmoeger[3]) und zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert, werden durch gelindes Erwärmen in 50 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur 100 ccm gesättigte Bromwasserstoff-Eisessiglösung (käuflich bei Kahlbaum) zugefügt. Das Reaktionsgemisch bleibt im leicht verschlossenen Gefäß $1^3/_4$ Stunden bei 15—20° stehen und wird dann in 2 l Eiswasser gegossen. Dabei entsteht ein feinflockiger, farbloser Niederschlag. Da er sich schwer absaugen läßt, so löst man ihn durch Schütteln mit 100 ccm Chloroform, wäscht die abgehobene Chloroformlösung zweimal mit Wasser, klärt durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium und versetzt die filtrierte Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung. Die Krystalle werden abgesaugt, dann zuerst mit der Handpresse und schließlich durch die hydraulische Presse von der Mutterlauge befreit. Ausbeute 33—35 g oder 80—85% der Theorie. Das Präparat riecht noch schwach nach Essigsäure, ist aber im Exsiccator durchaus haltbar und kann für die meisten Verwandlungen direkt benutzt werden. Ganz rein erhält man es durch rasches Umlösen aus der 10fachen Menge warmem Alkohol, wobei $^2/_5$ der gelösten Menge wieder auskrystallisieren. Schmelzp. 141—142° (korr. 143—144°). $[\alpha]_D^{20°}$ in Acetylentetrachlorid $= +105,83°$ (0,4560 g. Gesamtgewicht 4,9330, spez. Gewicht 1,563); $[\alpha]_D^{22}$ in Chloroform $= +104,9°$ (0,2936 g. Gesamtgewicht 7,5851 g, spez. Gewicht 1,463).

Lactoseureid (Bd. II, S. 425). Wird durch den Darmsaft des Rinderfoetus, von der Lactase aus Mandeln und aus Kefir hydrolysiert[4]). Wird durch Helixdarmsaft unter Freiwerden von Galaktose hydrolysiert[5]).

Lactoseaminoguanidinnitrat $(C_{12}H_{22}O_{10})(CN_4H_4)HNO_3$. Schmelzp. 225—227°. $[\alpha]_D = +8,7°$ in 1 proz. Lösung. Wird durch Helixdarmsaft unter Freiwerden von Galaktose gespalten[5]).

Lactosesemicarbazon (Bd. II, S. 426). Wird durch Helixdarmsaft unter Freiwerden von Galaktose hydrolysiert[5]).

Lactosephenylosazon (Bd. II, S. 426). Der Darmsaft von Helix pomatia spaltet Galaktose ab. Darmsaft des Rinderfoetus sowie Mandellactase sind ohne Wirkung[4]). Kann praktisch weder durch Emulsin noch durch Kefirlactase hydrolysiert werden. Wird durch heiße Mineralsäuren (z. B. Schwefelsäure von 1,5—2%) unter Erzeugung von d-Galaktose gespalten. Letztere kann durch Reduktions- und Drehungsvermögen, namentlich durch ihr charakteristisches Verhalten zu Hefe oder zu Zymin erkannt werden[6]).

Melibiose (Bd. II, S. 427).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch den Preßsaft von Allescheria Gayonii, Aspergillus Wentii, Rhizopus tonkinensis, Mucor Mucedo, Mucor corymbifer, Mucor rhizopodiformis, Mucor racemosus, Hyphomyces rosellus, Penicillium africanum, Penicillium brevicaule, Mucor javanicus, Aspergillus oryzae, Penicillium purpurgenum nicht gespalten[7]). Wird durch Rhizopus chinensis in Milchsäure überführt[8]). Wird durch den Darmsaft von Helix pomatia und von Astacus gespalten[9]).

Derivate: Melibiosephenylosazon[10]) (Bd. II, S. 428). Schmelzp. 190—192° auf den Maquenneblock. Wird durch Darmsaft von Helix pomatia und Astacus in Galaktose und Glucosazon gespalten[9]). Kann praktisch weder durch Emulsin noch durch Kefirlactase

---

[1]) R. Ditmar, Monatshefte f. Chemie **23**, 865 [1902].

[2]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2530 [1910].

[3]) M. Schmoeger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1452 [1892].

[4]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad des Sc. **149**, 949—952 [1909].

[5]) H. Bierry u. Albert Ranc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1366—1368 [1910].

[6]) Carl Neuberg u. Sumio Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 44 [1911].

[7]) Hans Pringsheim u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 367—385 [1909].

[8]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[9]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 904—906 [1911].

[10]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **44**, 446—471 [1912].

hydrolysiert werden. Wird durch heiße Mineralsäuren (z. B. Schwefelsäure von 1,5—2%) unter Erzeugung von d-Galaktose gespalten. Letztere kann durch Reduktion und Drehungsvermögen, namentlich durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Hefe oder Zymin, erkannt werden[1]).

Biosen unbekannter Konstitution (Bd. II, S. 429).

Glucosegalaktose. Entsteht intermediär bei der Spaltung von Mannatrisaccharid durch den Darmsaft von Helix pomatia. Konnte nicht krystallisiert erhalten werden und spaltete sich bei weiterer Einwirkung des Darmsaftes in ihre Komponenten[2]).

Astragalose.[3]) In den reifen Früchten von Astragalus caryocarpus. Graues, hygroskopisches Pulver. Reduziert Fehlingsche Lösung. $[\alpha]_D = +38,5$. Schmelzp. 95—98°. Die Analysen passen auf ein Disaccharid. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 186—188°.

Racefoloxybiose[4]) .$C_6H_{11}O_6$. Boettinger hat Weintraubenblätter kurze Zeit nach dem Fruchtansatz 3 mal je 24 Stunden mit Wasser überschichtet, die Extrakte auf dem Wasserbade verdampft und die Rückstände mit Alkohol aufgenommen. Im alkohollöslichen Teil befindet sich neben Weinsäure, Protocatechusäure und Bernsteinsäure ein Körper, der als Hydrat eines oxydierten Rohrzuckers oder als oxydierte Biose anzusehen ist und vielleicht der Repräsentant einer weit verbreiteten Gruppe ist. Eine exakte Untersuchung des Körpers fehlt noch. Nach Deleano[5]) ist die Existenz dieses Kohlenhydrates überhaupt nicht bewiesen. Er konnte ein ähnliches Kohlenhydrat bei einer erneuten Untersuchung gar nicht auffinden.

C. Trisaccharide.

I. Pentosenderivate.

Rhamninose (Bd. II, S. 429).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch ein Ferment des Helixdarmsaftes in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktose gespalten[6]).

II. Hexosenderivate.

Raffinose (Bd. II, S. 430).

Vorkommen: In den Blättern und in den jungen Zweigen von Taxus baccata L. (Eibe)[7]), in jungen Zweigen von Podocarpus chinensis Wall[7]), Torreya Myristica Hook. (Torreya californica Torr.) Cephalotaxus pedunculata Sieb. et Zucc.[7]), Cephalotaxus drupacea Sieb. et Zucc.[7]), in den Samen der Fichte (Picea excelsa Lk.)[8]). In der Gerste[9]) (Hordeum sativum Jess.), in Weizen (Triticum sativum Lmk.)[10]). Im Weizenembryo (Triticum sativum

---

[1]) Carl Neuberg u. Sumio Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 44 [1911].
[2]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 465—468 [1911].
[3]) G. B. Frankforter, Amer. Journ. of Pharm. **72**, 320—325 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 484.
[4]) Carl Boettinger, Chem.-Ztg. **52**, 6, 17—18 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 333.
[5]) N. T. Deleano, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 79—94 [1912].
[6]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad des Sc. **152**, 904—906 [1911].
[7]) Hérissey u. Lefèvre, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 56 [1907]; Archiv d. Pharmazie **245**, 481 [1907]. — Lefèvre, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 241 [1907]; Archiv d. Pharmazie **245**, 486 [1907].
[8]) Rongger, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **51**, 89 [1899]; **55**, 267 [1901].
[9]) O'Sullivan, Chem. News **52**, 293 [1885]; **53**, 56 [1886]. — Bau, Chem.-Ztg. **18**, 1794 [1894]. — Richardson u. Crampton, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1180 [1886].
[10]) Schulze u. Frankfurt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 62 [1894].

Lmk.)[1] 6,89%. In Erythraea fusca Lour und Eutada scandens Beuth.[2]) (Papilionaceae). In der Zuckerrübe[3]) 0,056%. Der Gehalt ist indessen schwankend. Rohzucker enthält im allgemeinen keine oder nur sehr geringe Mengen Raffinose, doch kann der Gehalt bis 1—1,5% betragen, wenn die letzten Abläufe durch alkalische Erden oder durch Osmose vollständig entzuckert werden[3]). Raffinose befindet sich selten in den festen Rohrzuckerkrystallen abgelagert, sondern meist im anhaftenden Sirup, jedoch wahrscheinlich nicht als Hydrat, sondern entweder als Anhydrid oder mit weniger Wasser verbunden, als im krystallisierten Zustande[4]). In Kolonialzuckern ist keine Raffinose enthalten[5]). Strohmer[6]) gibt eine Zusammenstellung über das Vorkommen der Raffinose in Rohzucker und dessen Bestimmung. Nach ihm sind die beobachteten Pluspolarisationen meistens durch Überhitzungsprodukte des Zuckers und nicht durch Raffinose verursacht[6]). In der Eukalyptus Manna (von Eucalyptus pulverulenta Sinis)[7]): 21,4%.

Nachweis und Bestimmung: Der biochemische Nachweis der Raffinose beruht auf dem Verhalten dieser Hexotriose gegenüber Invertin und Emulsin. Das erstere Enzym zerlegt die Raffinose in je 1 Mol. Fructose und Melibiose, das zweite bzw. die im Emulsin der Mandeln enthaltene Melibiase die Melibiose in je 1 Mol. Glucose und Galaktose. Die starke Rechtsdrehung der Raffinose wird also durch die beiden Enzyme beträchtlich vermindert, ohne aber in Linksdrehung überzugehen; 100 ccm einer wässerigen Lösung von 5,04 g wasserfreier Raffinose zeigen im 200-mm-Rohr ein Drehungsvermögen von + 12° 31′, nach der Einwirkung des Invertins ein solches von + 6° 48′, nach der weiteren Einwirkung der Melibiase ein solches von + 1° 49′. Enthält das betreffende Pflanzenorgan außer Raffinose ein durch Emulsin spaltbares, linksdrehendes Glucosid, so wird die Wirkung der Melibiase teilweise oder ganz verdeckt, jedoch tritt in diesem Falle eine auffällige Vermehrung an reduzierendem Zucker ein. Kompliziert kann der obige Raffinosenachweis noch durch die Stachyose werden, welche sich in optischer Beziehung den beiden Enzymen gegenüber ähnlich wie die Raffinose verhält, so daß in jedem Falle die Isolierung der biochemisch nachgewiesenen Raffinose in Substanz unerläßlich ist[8]). Raffinose kann man neben anderen Zuckern polarimetrisch nachweisen, z. B. in Melassen, indem man die Lösung des Gemisches in $^1/_{10}$ n-Alkali 24 Stunden bei 37° stehen läßt. Dabei verlieren die übrigen Zucker außer Rohrzucker und Raffinose ihr Drehungsvermögen, so daß die Menge dieser beiden polarimetrisch zu ermitteln ist[9]). Die Trennung von Raffinose vom Rohrzucker kann mit Hilfe von Methylalkohol nicht genau durchgeführt werden[10]). Vielleicht kann man auf die Darstellung eines Hydrazons der durch Inversion aus Raffinose entstehenden Melibiose eine direkte Bestimmungsmethode gründen[4]). Versuche über die Raffinosebestimmung in Rohzuckern nach der Inversionsmethode haben Strohmer und Fallada[11]) angestellt.

Physiologische Eigenschaften: Aus Raffinose vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter allerdings nur in geringer Menge Stärke zu bilden[12]). Wird Raffinose und Rohrzucker mit solchen Mengen Invertin zusammengebracht, daß stets die gleiche Menge Invertin der Fructose gegenübersteht, so beobachtet man, daß in derselben Zeit (9 Tage), in welche der Rohrzucker völlig hydrolysiert ist, von Raffinose nur 31,9% gespalten sind. Nach 2 monatiger Einwirkung waren 77,9% der vorhandenen Fructose abgespalten[13]). Wird durch ein Enzym

[1]) Frankfurt, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **46**, 49 [1895]; **47**, 449 [1896]. — Schulze u. Frankfurt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2151 [1893].

[2]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 361—364 [1909]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 162—167 [1909].

[3]) H. Pellet, Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **39**, 942.

[4]) A. Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 1204.

[5]) Edmund v. Lippmann, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **40**, 48—49 [1911].

[6]) Friedrich Strohmer, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **39**, 649—666 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 893.

[7]) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins **46**, 427 [1908].

[8]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 361—364 [1909]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 162—167 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1497.

[9]) Adolf Jolles, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **39**, 698—703 [1910].

[10]) H. Pellet, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 1200—1204.

[11]) F. Strohmer u. O. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **40**, 867 bis 888 [1911].

[12]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

[13]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1060—1062 [1911].

aus Penicillium Camenberti gespalten[1]). Wird durch den Preßsaft von Allescheria Gayonii, Penicillium africanum, Aspergillus oryzae und Penicillium purpurogenum in Galaktose und Rohrzucker, und durch den Preßsaft von Mucor Mucedo, Mucor corymbifer, Mucor rhizopodiformis, Mucor racemosus und Hyphomyces rosellus in Fructose und Melibiose gespalten[2]). Raffinose wird durch normales Blutserum nicht gespalten[3]). Blutplasma bzw. Serum, das nach Rohrzucker- bzw. Milchzuckerinjektionen diese Disaccharide spaltet, vermag Raffinose nicht zu verändern[4]). Höhere Tiere sondern keine raffinosespaltende Fermente aus[5]). Bei der Einwirkung von Fermenten des Magendarmkanals der Crustaceen und Mollusken wird zunächst Fructose abgetrennt. In der zweiten Phase der Einwirkung wird die Melibiose gespalten[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Abs. Methylalkohol löst krystallisierte Raffinose leicht unter Umwandlung in das Anhydrid. Aus dieser Lösung kann man direkt keine Krystalle des Zuckers erhalten, dagegen fällt das krystallinische Hydrat aus, wenn man die konzentrische methylalkoholische Lösung mit Wasser verdünnt. Bei hohem Gehalt von Raffinose (über 8,72 g auf 44,7 g Rohrzucker und 20 g Wasser) krystallisiert diese aus[6]). Raffinose ist sehr leicht löslich in Pyridin und in Ameisensäure[7]). Raffinose erleidet durch Kochsalz, Kaliumchlorid und Lithiumchlorid eine geringe Erhöhung der Rotation[8]). Dispersionskoeffizient der Drehung in wässeriger Lösung $v/r = 2{,}36$, in Pyridinlösung 2,32[7]). Im Gegensatz zur wässerigen und zur Pyridinlösung zeigt die Lösung in Ameisensäure Mutarotation. Die Rotation in rotem Licht ($c = 5{,}4$—$8{,}1$) setzt nach 3 Minuten mit etwa $+60°$ ein, fällt dann auf etwa $+50°$ im Verlaufe der ersten 10—25 Minuten und steigt dann bis über $+90°$. Die konstante Enddrehung ist nach etwa 2 Tagen erreicht. Die Konzentration übt einen ziemlich erheblichen Einfluß auf die Drehung aus, vor allem wird in der dichteren Lösung das Minimum rascher erreicht, aber auch die spezifische Ablenkung wächst mit fortschreitender Verdünnung. Der Dispersionskoeffizient ist v/r in Ameisensäure $= 2{,}28$. Die chemischen Vorgänge, die sich bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes in ameisensaurer Lösung abspielen, dürften bei der Raffinose noch komplizierter als beim Rohrzucker sein[7]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $1{,}8 \cdot 10^{-13}$ [9]). Die Hydrolyse der Raffinose durch Salpetersäure, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäuren, die sich nicht als eine einfache Reaktion auffassen läßt, verläuft unter gleichen Molkonzentrationen stets 1,195 mal langsamer als die Hydrolyse des Rohrzuckers. Dies erklärt sich zum Teil daraus, daß Raffinose das schwächer hydrolierte Hydrolyt ist. Aber auch die bei der Hydrolyse vorangehende Bildung der Verbindungen von Zucker, Säure und Wasser erfolgt bei Raffinose schwerer[10]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Inversion, Bildung von Osonen und partieller weiterer Abbau auf[11]).

Gärung: Wird durch Kaoliang-Chiu-Hefe vergoren[12]). Wird durch Rhizopus Delemar, nicht aber durch Rhizopus nigricans vergoren[13]). Wird durch Rhizopus chinensis nicht zu Milchsäure vergoren[14]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen schwach vergoren[15]). Schleimige Gärung[16]).

---

[1]) Arthur Wayland Dox, U. S. Departm. of Agric. Bull. **120**; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1757; **1910**, II, 172; Journ. of Biol. Chemistry **6**, 461—467 [1909].

[2]) Hans Pringsheim u. Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 367—385 [1909].

[3]) Emil Abderhalden u. Carl Brahm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 429 [1910].

[4]) Emil Abderhalden u. Georg Kapfberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 26 [1910].

[5]) H. Bierry Biochem. Zeitschr. **44**, 446—471 [1912].

[6]) A. Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 1204.

[7]) H. Grossmann u. F. L. Bloch, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 19—74.

[8]) Edward W. Washburn, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1910**, 381—385; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1701.

[9]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

[10]) Walter Harris Glover, Journ. Chem. Soc. **99**, 371—378 [1911].

[11]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].

[12]) K. Saito, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **1**, 315—316 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1483.

[13]) J. Hanzawa, Mykol. Centralbl. **1**, 76—91 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1301.

[14]) K. Saito, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 289—290 [1911].

[15]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

[16]) W. M. Beijerinck, Verslag d. Kon. Acad. v. Wet., afd. Wis-en Natuurk. **18**, 591—595 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1738.

Verbascose.[1])

Darstellung: Man erschöpft 3 kg frische, einjährige Wurzeln von Verbascum Thapsus L. mit siedendem Alkohol, engt den Auszug auf 500 ccm ein und versetzt den Rückstand mit dem 3fachen Volumen 95proz. Alkohols, wodurch nahezu der gesamte Zucker ohne Glucosid gefällt wird. Man behandelt jetzt die Zuckerlösungen zur Entfernung der Verunreinigungen mit Baryt, zerlegt die Barytverbindung mit Kohlensäure und zum Schluß mit verdünnter Schwefelsäure, und fällt den Zucker aus dem Filtrat mit 95proz. Alkohol wieder aus. Den über Schwefelsäure getrockneten, pulverisierten Zucker behandelt man mit siedenden Methylalkohol unter Zusatz von 20% Wasser, filtriert heiß, gibt $^1/_2$ Volumen abs. Alkohol zu und läßt krystallisieren.

Physiologische Eigenschaften: Bei der Einwirkung von Invertase werden nach 3 Tagen 26,9%, nach 6 Tagen 42,7% der vorhandenen Fructose abgespalten. Unter denselben Bedingungen spaltet Stachyose nach 3 Tagen 83,9%, nach 6 Tagen 100% Fructose ab[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, schwach süß schmeckende, zu kleinen Kugeln vereinigte Nadeln, die bei 100° nur 2,37% an Gewicht verlieren. Schmelzpunkt auf dem Maquenne-Block: 219—220, in der Capillare 213° (korr. 219°) unter Dunkelfärbung. $[\alpha]_D = +169° 9'$ (0,6620 g in 50 ccm Wasser). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Siedehitze nicht. Wird bei der Hydrolyse in d-Glucose, d-Fructose und d-Galaktose gespalten.

Melecitose (Bd. II, S. 434).

Vorkommen: In der Turkestanmanna (Manna von Alhagi Maurorum)[3]). Später konnte Ebert[4]) in der Manna keine Melecitose auffinden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Umstand, daß die von der Raffinose und Melecitose durch die Einwirkung von ultravioletten Strahlen entwickelten Gasgemische immer noch dieselbe Zusammensetzung zeigen, beweist, daß die Melecitose gleich der Raffinose in 1 Mol. Fructose und 2 Mol. Glucose und nicht in 3 Mol. Glucose gespalten wird[5]).

Gentianose (Bd. II, S. 435).

Vorkommen: In den frischen Wurzeln des getüpfelten Enzians (Gentiana punctata L.)[6]). In der frischen Wurzel von Gentiana Asclepiadea L.[7]). Ist in der Wurzel von Gentiana lutea stets in einer Menge von 3—5% vorhanden, ausgenommen in den Monaten Mai und Juni, wo sie durch Gentiobiose ersetzt wird[8]).

Physiologische Eigenschaften: Emulsinpräparate enthalten wahrscheinlich sehr kleine Mengen eines Enzyms, das die Spaltung des Zuckers in d-Glucose und Rohrzucker bewirkt[9]). Werden Gentianose und Rohrzucker mit solchen Mengen Invertin zusammengebracht, daß stets die gleiche Menge Invertin der Fructose gegenübersteht, so beobachtet man, daß in derselben Zeit (9 Tage), in welcher Rohrzucker völlig hydrolysiert ist, von Gentianose nur 25,5% gespalten sind. Nach 2monatiger Einwirkung waren 57,4% der vorhandenen Fructose abgespalten[10]). Höhere Tiere sondern keine Gentianose spaltende Fermente aus[11]). Bei der Einwirkung von Fermenten des Magendarmkanals der Crustaceen und Mollusken wird zunächst Fructose abgetrennt. In der zweiten Phase der Einwirkung wird die als Zwischenprodukt entstehende Gentiobiose weiter hydrolysiert.

---

[1]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 760—762 [1910]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 481—490 [1910].

[2]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 569—574 [1911].

[3]) Alekhine, Annales de Chim. et de Phys. [6] **18**, 532 [1889]

[4]) Ebert, Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins **46**, 427 [1908].

[5]) Daniel Berthelot u. Henry Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1506 bis 1509 [1912].

[6]) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 289—292 [1913]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 627—629 [1913].

[7]) Marc Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1164—1166 [1912].

[8]) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 294—305 [1911].

[9]) E. Bourquelot u. H. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **16**, 423 [1901].

[10]) E Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1060—1062 [1911].

[11]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **44**, 446—471 [1912]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 904—906 [1911].

Mannatrisaccharid (Manninotrisaccharid) (Bd. II, S. 436).

Darstellung[1]): Stachyose wird mit Hefe bis zum Verschwinden der Fructose vergoren. Nach dem Aufkochen mit Tierkohle wird das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft. Dieser wird am Rückflußkühler mit absolutem, dann mit 90proz. kochendem Alkohol behandelt, die alkoholischen Lösungen wiederum unter vermindertem Druck eingeengt und nochmals mit heißem Alkohol ausgekocht. Die Manninotriose fällt beim Erkalten aus.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch den Darmsaft von Helix pomatia unter intermediärer Bildung einer Glucosegalaktose gespalten. Die Fermentwirkung läßt sich nicht genau auf optischem Wege verfolgen, indem das Reduktionsvermögen einen anderen Zuckergehalt anzeigt, als sich aus der optischen Drehung bei Zugrundelegung einer Spaltung in die 3 konstituierenden Zucker berechnen läßt. Dieser Unterschied nimmt mit fortschreitender Hydrolyse ab. Zu Anfang der Fermentwirkung wird aus dem Reaktionsgemische bei der Osazonprobe nur Mannatrisaccharidosazon erhalten, erst nach einer Spaltung von etwa 35% erhält man Galaktosazon und ein unbekanntes, in heißem Wasser wenig lösliches Osazon, welches höher schmilzt als Manninotriosazon. Ist die Spaltung bis 70% vorgeschritten, so kann noch Glucosazon isoliert werden[2]). Wird durch ein Ferment des Astacusdarmsaftes gespalten[3]).

Derivate: Manninotrisaccharidphenylosazon.[4]) Schmelzp. 122—124° auf dem Maquenneblock. Löslich in 50proz. wässerigem Aceton und in heißem Wasser. Darmsaft von Helix pomatia spaltet Galaktose ab[2]).

Manninotrisaccharidharnstoff.[4]) $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot N \cdot CO \cdot NH_2 + N_2O$. Darstellung nach Schorl[2]). Aus Stachyose, Harnstoff und verdünnter Schwefelsäure bei 12tägigem Stehen bei 50°. Amorph und hygroskopisch. $[\alpha]_D^{15} = +127{,}4°$. Wird durch Helixdarmsaft unter primärer Abspaltung von Galaktose hydrolysiert[2]).

Trimannose.[5])

Bei Anwendung der Methode, die Pringsheim für den fermantativen Abbau der Cellulose benutzt hatte, auf das in den Steinnußspänen erhaltenen Mannan wurde außer dem Endprodukt der Hydrolyse, der Mannose, ein Trisaccharid als Zwischenprodukt erhalten. Es wird von gewöhnlicher Hefe komplett vergoren. Infolge der Nichtvergärbarkeit des Trisaccharids durch die Kahmhefe Nr. 583 der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin kann es in der Verdauungsflüssigkeit isoliert werden. In dieser Lösung wird es durch Emulsin, jedoch nicht völlig, gespalten, wobei neben Monosaccharid wahrscheinlich ein Disaccharid entsteht. **Osazon** $C_{30}H_{42}O_{14}N_4$. Mol.-Gewicht 682,48. Zu Sternchen geordnete Nadeln. Zersetzungspunkt bei 196° (korr.). 0,1 g des Osazons drehen in einem Gemisch von 2 ccm Pyridin und 3 ccm abs. Alkohol bei Auerlicht im 1-dm-Rohr —0,21° nach links.

D. Tetrasaccharide.

Stachyose (Mannatetrasaccharid) (Bd. II, S. 437).

Vorkommen: In den unterirdischen Teilen von Lamium album L., Stachys lanata, Stachys silvatica L., Stachys recta, Origanum vulgare, Mentha silvestris, Ballota foetida L., Clinopodium vulgare, Salvia splendens, Salvia pratensis[6]). In den unterirdischen Teilen von Eremostachys laciniata[7]). In Bohnen (Phaseolus vulgaris), in den Samen von Ervum lens, Trifolium incarnatum, Galega officinalis, Lupinus luteus und Soja hispida. Die von Schulze in den Bohnen und Lupinen aufgefundene Lupeose (Hauptwerk II, S. 437) dürfte nichts anderes

[1]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 465—468 [1911]; Biol. Zeitschr. **44**, 446 bis 471 [1912].
[2]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 465—468 [1911].
[3]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 904—906 [1911].
[4]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **44**, 446—471 [1912].
[5]) Hans Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 376—382 [1912].
[6]) L. Piault, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 248—255 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1534.
[7]) Joseph Khouri, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 211—213 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1484.

als Stachyose sein, welche durch geringe Verunreinigungen am Krystallisieren verhindert wurde. Letzteres ist wahrscheinlich auch bei dem Zucker der Erbsen der Fall[1]).

Darstellung: Stachyose läßt sich aus den Pflanzensäften leicht in Form ihrer Strontiumverbindung abscheiden. Getrocknete, pulverisierte Bohnen (Phaseolus vulgaris) werden mit siedendem 60 proz. Alkohol erschöpft, der Auszug wird mit Bleiessig gereinigt, das Filtrat mit Barytwasser neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand auf etwa $^1/_3$ konzentriert und das Barium bzw. Blei mit Schwefelsäure entfernt. Hierauf schüttelt man die Essigsäure mit großen Mengen Äther aus, sättigt die Flüssigkeit in der Kälte mit Barytwasser, filtriert und unterwirft das Filtrat der fraktionierten Fällung mit Alkohol. Die ersteren Fällungen mit einem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D$ = etwa +120° werden mit Strontiumhydrat auf Stachyose verarbeitet, diejenigen mit einem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D$ = +60 bis 80° liefern Rohrzucker. 1 kg Bohnen liefern 21 g Stachyose und 39 g Rohrzucker[1]).

Physiologische Eigenschaften: Invertin hydrolysiert eine wässerige Stachyloselösung in Übereinstimmung mit den Angaben Tanrets in Fructose und Manninotriose, welch letztere nicht weiter angegriffen wird. Um diese Triose weiter zu zerlegen, bedarf es eines anderen Enzyms, z. B. des Emulsins der Mandeln. Letzteres Ferment, bekanntlich ein Gemisch mehrerer Enzyme, spaltet die Manninotriose langsam in 1 Mol. Glucose und 2 Mol. Galaktose; die Schnelligkeit dieser Hydrolyse hängt bei 35° von der Menge des vorhandenen Emulsins ab und wird außerdem durch die Gegenwart von 0,10—0,15% Essigsäure fast verdoppelt. Die spaltende Wirkung des Emulsins auf die Manninotriose ist auf die Gegenwart eines besonderen Enzyms, der Manninotriase, im Emulsin zurückzuführen. Dieses Enzym wird von der sog. Preßhefe ausgeschieden, wenn dieselbe in einer Stachyoselösung kultiviert wird. Das aus einer mit Preßhefe vergorenen Stachyoselösung durch Alkohol ausgefällte Fermentpulver hydrolysiert Stachyose und Manninotriose in der Tat langsam, schneller in Gegenwart von Essigsäure[2]). Werden Stachyose und Rohrzucker mit solchen Mengen Invertin zusammengebracht, daß stets die gleiche Menge Invertin der Fructose gegenübersteht, so beobachtet man, daß in derselben Zeit (9 Tage), in welcher Rohrzucker völlig hydrolysiert ist, von Stachyose nur 11,1% gespalten sind. Nach zweimonatiger Einwirkung waren 40% der vorhandenen Fructose abgespalten[3]). Die höheren Tiere sondern keine stachyosespaltenden Fermente aus. Dagegen besitzen die Wirbellosen (Crustaceen und Mollusken) im Magendarmkanal Fermente, die Stachyose hydrolysieren. Bei diesem Abbau ist die Wirkung von 3 Fermenten anzunehmen. Zunächst wird Fructose abgespalten und bleibt Manninotrisaccharid zurück. Von diesem spaltet das zweite Ferment Galaktose ab. Endlich hydrolysiert ein drittes Ferment, das restierende Disaccharid[4]).

Derivate: Stachyosehexastrontiumverbindung[5]) $C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 6\,SrO$. Versetzt man eine 20 proz. heiße Stachyoselösung mit einer siedenden gesättigten Strontiumlösung, so fällt die Verbindung in der Siedehitze als unlöslicher Niederschlag aus. In der Kälte und in Gegenwart von etwas Wasser zersetzt sich die Verbindung in Strontiumhydroxyd, welches auskrystallisiert und in ein niedrigeres Sucrat:

Stachyosedistrontiumverbindung[5]) $C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 2\,SrO$. Leicht löslich. Regeneriert die Stachyose beim Zerlegen mit Kohlensäure[5]).

Polysaccharid aus Cellobiose.[6])

Polysaccharid aus Cellobiose.[6]) 20 g reine Acetobromcellobiose werden unter sorgfältiger Vermeidung von Wasser in 45 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 12 g Silbercarbonat, das bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet war, geschüttelt. Nach etwa 20 Minuten läßt die stürmische Kohlensäureentwicklung nach und man schüttelt weiter $1^1/_2$ Stunden (ev. mehr), bis zur völligen Abspaltung des Broms. Nach dem Verdünnen mit der doppelten Menge Chloroform wird das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne

[1]) Georges Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1526—1528 [1912]; Bull. de la Soc. chim. [4] **13**, 176—182 [1913].

[2]) J. Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 167—173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.

[3]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1060—1062 [1911].

[4]) H. Bierry, Biochem. Zeitschr. **44**, 446—471 [1912]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 904—906 [1911].

[5]) Georges Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1526—1528 [1912].

[6]) Emil Fischer u. Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2541 [1910].

verdampft. Man löst den Rückstand in 40 ccm heißem Alkohol, und beim Abkühlen auf 0° scheidet sich eine zähe Masse ab. Sie wird nach Abgießen der Mutterlauge in 45 ccm heißem Alkohol gelöst und der in der Kälte entstandene Niederschlag auf die gleiche Art mit 50 ccm Alkohol aufgenommen. Der nun beim Erkalten entstehende Niederschlag wird schon fest und läßt sich unter Alkohol verreiben. Nachdem die abgesaugte Masse noch dreimal auf die gleiche Art aus je 60 ccm Alkohol umgelöst wird, beträgt ihre Menge 7 g. Die Analysen passen gut auf ein **Tetradekaacetylderivat eines Tetrasaccharids** $C_{28}H_{28}O_2(C_2H_3O)_{14} = C_{52}H_{70}O_{25}$. Mol.-Gewicht: 1254,56. Farbloses, körniges, an der Luft ganz beständiges Pulver. Das Präparat ist trotz seiner hübschen Eigenschaften ein Gemisch. Aus der Gefrierpunkterniedrigung der Benzollösung berechnet sich ein Molekulargewicht von 2875—3566. $[\alpha]_D^{20}$ in Benzol $= +9{,}40°$ (0,1485 g, Gesamtgewicht 1,7500, spez. Gewicht 0,9012); $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform $= +11{,}51°$ (0,1817 g, Gesamtgewicht 2,7010, spez. Gewicht 1,46). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in heißem Wasser. Das Reduktionsvermögen der mit alkoholischer Kalilauge verseiften Substanz ist 32—36% der Oktaacetylcellobiose. Man kann vermuten, daß ungefähr die entsprechende Menge einer Acetylverbindung der Cellobiose in dem Präparat als Verunreinigung enthalten ist, während die Hauptquantität aus dem Derivat eines höher molekularen Kohlehydrats besteht.

Zur Umwandlung in Zucker werden 5 g Acetylkörper in 50 ccm Aceton gelöst, mit 500 ccm kalt gesättigtem Barytwasser vermischt und auf der Maschine 3 Stunden geschüttelt. Das Filtrat wird zur Vollendung der Verseifung 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der farblose sirupöse Rückstand wird bei mehrmaligem Verdampfen mit Alkohol pulverig. Man löst ihn in 30 ccm Methylalkohol und fällt die auf die Hälfte eingeengte Flüssigkeit mit Äther (Ausbeute 1,2 g). Weißes, hygroskopisches Pulver; enthält wenig Asche. Spielend leicht löslich in Wasser, sehr schwer in abs. Alkohol. Zeigt ganz schwach saure Reaktion. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser $= +18{,}7°$; das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung beträgt 27% desjenigen der Cellobiose. Aus 0,4 g des Präparates kann 0,068 g Phenylcellobiosazon erhalten werden. Der Zucker enthält demnach ungefähr 30% Cellobiose.

Polysaccharid aus Lactose.[1])

25 g Acetobromlactose, die bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet waren, werden in 60 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform gelöst und mit 12 g mehrere Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknetem Silbercarbonat geschüttelt. Nach 2 Stunden ist in der Regel das Brom völlig abgespalten. Beim Verdampfen des Filtrates wird der anfangs sirupöse Rückstand trocken und schaumig. Man löst ihn in 50 ccm warmem Alkohol, kühlt auf 0° und gießt, nachdem ein zäher Niederschlag entstanden ist, die Mutterlauge ab. Der Rückstand wird wieder in 50 ccm Alkohol gelöst, abermals abgekühlt und diese Operation noch 5—7 mal wiederholt, bis das Produkt pulverig wird und an der Luft nicht mehr zerfließt. Gleichzeitig nimmt die Löslichkeit in Alkohol so stark ab, daß man zum Schluß 100—150 ccm Alkohol zur Lösung nötig hat. Ausbeute 3—5,5 g. Das farblose, körnige, aber nicht deutlich krystallinische Pulver ist aschefrei, verliert beim Trocknen unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd nur etwa 2% an Gewicht und nimmt beim Stehen an der Luft ebensoviel wieder zu. Die Analysen verschiedener Präparate stimmen ziemlich gut zu der Formel eines Tetradekaacetyltetrasaccharids $C_{24}H_{28}O_{21} \cdot (C_2H_3O)_{14}$, beweisen aber sehr wenig, da die Zahlen für Oktaacetylmilchzucker fast genau die gleichen sind und selbst bei Heptacetylmilchzucker nur 0,7% weniger Kohlenstoff betragen. Das Reduktionsvermögen des Präparates nach der Verseifung der Acetylverbindung beträgt 35—40% der Reduktionskraft einer Heptaacetyllactose. Zur weiteren Reinigung des Produktes wird die Substanz sehr fein zerrieben, gesiebt, 5 g mit 50 ccm Wasser und Glasperlen auf der Maschine geschüttelt und dann mit 10 ccm n-Kalilauge weiter geschüttelt, um die reduzierenden, leichter löslichen Substanzen in Lösung zu bringen. Auf diesem Wege gelingt es, das Reduktionsvermögen der Verbindung auf 27—29% der Heptaacetylverbindung herabzudrücken. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab in Benzollösung: 2387. Das Produkt ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigester, Benzol und Pyridin, dagegen schwer löslich in Äther. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es, ohne sich merklich zu lösen.

---

[1]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2532—2534 [1910].

Nach der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure steigt das Reduktionsvermögen auf das Dreifache. Für die Verseifung zum Zucker werden 5 g Acetylkörper in 50 ccm Aceton gelöst und mit einer kalten Lösung von 20 g reinem Barythydrat in 400 ccm Wasser vermischt. Der anfangs entstandene Niederschlag geht beim 6stündigen Schütteln fast völlig in Lösung. Im Filtrat wurde nach 12 Stunden der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Der mit trockenem Methylalkohol mehrmals verdampfte Rückstand wurde in Methylalkohol filtriert, verdampft, der Rückstand mit abs. Alkohol ausgekocht und im Vakuumexsiccator getrocknet. Weißes, lockeres Pulver mit schwachem Geschmack, zerfließt an feuchter Luft zu einem Sirup. Ausbeute: 1,4 g. Reduktionsvermögen etwa 25% derjenigen des Milchzuckers; 0,4 g der Substanz liefern 0,076 g Phenyllactosazon. Das Präparat ist vermutlich ein Gemisch von einem hochmolekularen, nicht reduzierenden Kohlenhydrat mit etwa 25% Milchzucker oder einem Körper, der leicht in Milchzucker übergeht.

Polysaccharide unbekannter Natur.

Cyclamose.[1]) Durch siedenden 65proz. Alkohol wird aus der mit siedendem 95proz. Alkohol erschöpften Knolle von Cyclamen europaeum die Cyclamose entzogen. Weißes, amorphes Pulver von süßlichem, an Gummi arabicum erinnerndem Geschmack. Sehr hygroskopisch, reduziert nach einigen Augenblicken Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, färbt sich beim Erhitzen und zersetzt sich dabei rasch. $[\alpha]_D = -18{,}90°$ (0,139—0,180 g gelöst in 1 ccm Wasser). Bildet ein aus sehr feinen, kurzen, gelben Nadeln bestehendes, in Methylalkohol unlösliches Osazon, Schmelzp. 208—210° (Maquennescher Block) unter Zersetzung. Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Glucose hydrolysiert[1]).

Abkömmlinge der einfachen Zuckerarten.

Abkömmlinge der Monosaccharide.

Glucal.[2])

Mol.-Gewicht: 128,06.
Zusammensetzung: 56,22% C, 6,30% H.

$$C_6H_8O_3.$$

```
      HC = CH
      |     |
HOC · HC    CH · CH2 · OH
       \O/
```

Die Formel ist noch provisorisch und bedarf noch eines strengeren Beweises.

Darstellung: 10 g Acetoglucal werden mit einer Lösung von 30 g krystallisiertem, reinem, wasserhaltigem Bariumhydroxyd in 700 ccm Wasser 15 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat bei 10—15 mm Druck eingedampft. Wenn man jeden Überschuß von Schwefelsäure vermieden hat, bleibt das Glucal als farbloser Sirup zurück. Der Sirup wird mit Alkohol aufgenommen und unter vermindertem Druck verdampft, um alle Essigsäure zu entfernen, dann wird das Produkt unter 0,2 mm Druck destilliert, wobei das Glucal bei 170—185° (Ölbadtemperatur) als dicker, farbloser Sirup übergeht. Im Destillationsgefäß bleibt eine dunkle Masse zurück.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Reduziert stark Fehlingsche Lösung, bräunt sich mit Alkalien und ist besonders empfindlich gegen Mineralsäuren. Übergießt man es mit kalter, rauchender Salzsäure, so färbt es sich sofort dunkel und verwandelt sich in ein dunkles Harz. Mit 5n-Salzsäure geht die Veränderung langsamer vonstatten und das Harz hat eine schmutziggrüne Farbe. Die Harzbildung erfolgt auch beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure. Mit fuchsinschwefliger Säure gibt es schon nach einigen Minuten eine stark rotviolette Färbung. Bringt man einen Fichtenspan erst in eine wässerige Lösung des Glucals und dann in Salzsäuredampf oder in konz. Salzsäure, so färbt es sich intensiv grün. Beim Erhitzen von 1 Teil Glucal mit 2 Teilen Phenylhydrazinhydrochlorid und 3 Teilen krystallisiertem Natriumacetat und 15 Teilen Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbad färbt sich die Lösung gelb und

[1]) Georges Masson, Bull. des sciences Pharmacol. **18**, 477 [1912].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Sitzungsberichte d. Kgl. Preuß. Akad. **1913**, 311—317.

scheidet in der Kälte ein gelbrotes Öl ab, das in heißem Wasser ziemlich leicht löslich ist und bisher nicht krystallisiert erhalten wurde. Ähnliche Produkte liefern Bromphenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin. Die wässerige Lösung des Glucals entfärbt sofort Bromwasser. Das destillierte Präparat schmeckt stark bitter.

Derivate: Acetoglucal $C_{12}H_{16}O_7$. Mol.-Gewicht: 272,13. Gefunden in Bromoformlösung: 271,9; 264,5; 262,7. 10 g Acetobromglucose werden mit 100 ccm abgekühlter 50 proz. Essigsäure übergossen und nach Zusatz von 20 g Zinkstaub $1^1/_2$ Stunden auf der Maschine bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Dabei geht die Acetobromglucose allmählich in Lösung. Die Reduktion kann auch bei 0° ausgeführt werden, die Ausbeute wird aber dabei nicht besser. Schließlich wird die klare Essigsäurelösung vom Zinkstaub abgesaugt und bei 10—20 mm Druck bis zur Abscheidung von Zinksalzen eingedampft. Man verdünnt jetzt mit 100 ccm Wasser, extrahiert das gefällte Öl mit Äther und wäscht die ätherische Lösung erst sorgfältig mit Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser. Beim Verdampfen des Äthers bleibt der Acetylkörper als farbloses Öl, das beim Impfen sehr rasch krystallisiert. Ausbeute 5,5 g oder 83% der Theorie. Ohne Impfung braucht das Öl Tage oder Wochen, bevor es spontan erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist die Substanz leicht rein zu erhalten. 0,1237 g in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht: 1,3127 g; spez. Gewicht: $d^{20} = 0{,}815$; $[\alpha]_D^{20} = -13{,}02°$. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 54—55° und läßt sich in kleiner Menge sogar bei gewöhnlichem Druck destillieren. Löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Ligroin, von denen das Produkt nur in der Wärme leicht aufgenommen wird. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und fällt beim Erkalten ölig aus. Reduziert in der Wärme stark Fehlingsche Lösung, jedoch erheblich schwächer als Glucose. Die in der Wärme bereitete, rasch abgekühlte wässerige Lösung färbt nach einigen Minuten fuchsinschweflige Säure schwach rosa. Die Färbung wird im Laufe von 1—2 Stunden ganz deutlich, bleibt aber sehr viel schwächer als bei dem Glucal selbst. 1 g addiert in Chloroformlösung 0,58 g Brom. Beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibt das Additionsprodukt als dickes, farbloses Öl zurück, das bisher nicht krystallisiert erhalten wurde; es können nämlich bei der Addition 4 verschiedene stereoisomere Körper entstehen. Der Bromkörper ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, geht beim Kochen allmählich in Lösung und wird dabei in leicht lösliche Produkte verwandelt. Reduziert sehr stark Fehlingsche Lösung. Der Körper enthält 3 Acetylgruppen. Es entsteht auch durch direkte Acetylierung des Glucals mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Abkömmlinge der Disaccharide.

Acetolactal.[1])

Mol.-Gewicht: 560,26.
Zusammensetzung: 51,40% C, 5,76% H.

$C_{24}H_{32}O_{15}$.

Die Reduktion der Acetobromlactose verläuft genau so wie bei der Acetobromglucose (s. Glucal). Man erhält eine farblose, blätterige, amorphe Masse. Abgesehen von der geringen Neigung zur Krystallisation gleicht es dem Acetoglucal nicht allein in den Löslichkeitsverhältnissen, sondern auch in dem Verhalten gegen Brom, Verseifung durch Alkalien usw.

Anhang.

1. Alkohole der Zuckerreihe.

Tetrite, Erythrite.

Anti- oder Mesoerythrit (Bd. II, S. 439).

Vorkommen: In den Maisbrandsporen (Ustilago Maydis Tulasne)[2]).

Physiologische Eigenschaften: Aus Erythrit vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter keine Stärke zu bilden[3]).

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Sitzungsberichte d. Kgl. Preuß. Akad. **1913**, 311—317.
[2]) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **31**, 617—634 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 893.
[3]) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Behandlung mit Salpetersäure tritt neben d, l-Erythronsäure eine Aldehyd- oder Ketosäure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ (Oxyerythronsäure) auf. Nach Abscheidung desselben läßt sich die d, l-Erythronsäure als krystallisierendes Calciumsalz isolieren[1]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 1,16[2]).

Derivate: Erythritdibromhydrin[3]) $CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH(Br) \cdot CH_2Br$. Aus Erythrol und Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 88—89,5°.

Erythrittribromhydrin[3]) $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Aus Oxydibrombutan und Bromwasserstoff im Rohr bei 100°. Siedep. 148—150°. Ist wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Stereoisomeren. Wird durch Phosphorpentabromid bei 150° in Erythrittetrabromhydrin umgewandelt.

Erythrittetrabromhydrin[3]) (Tetrabromerythrit). Entsteht bei der Einwirkung von von Phosphorpentabromid auf Erythrittribromhydrin bei 150°.

Racemischer Erythrit (d, l-Erythrit) (Bd. II, S. 442).

Bildung: Bei der Einwirkung einer 1proz. Bariumpermanganatlösung auf Erythrol: $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH : CH_2$ bei 0° entsteht ein Gemisch von natürlichem und racemischem Erythrit[4]).

Pentite.

Adonit (Bd. II, S. 443).

Physiologische Eigenschaften: Unter der Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei Anwesenheit von Eisensalzen bilden sich unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen Pentosen[6]).

l-Arabit (Bd. II, S. 444).

Derivate: 1, 1-Diphenyl-l-arabit[7]) $C_{17}H_{20}O_5$

```
             OH OH H   C6H5
             |  |  |   |
HO — CH2 — C — C — C — C — OH
             |  |  |   |
             H  H  OH  C6H5
```

4,8 Teile Magnesium und 31,4 Teile Brombenzol werden in 80 g Äther aufeinander wirken gelassen, dann 6,5 Teile Triacetyl-l-arabonsäurelacton, in 20 Teilen Benzol gelöst, zugegeben. Jetzt wird 2 Stunden erwärmt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden stehen gelassen. Nach erfolgter Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der größte Teil des Dyphenylarabits als weißes krystallinisches Pulver. Kleine, weiße, flache, konzentrisch gruppierte Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzp. 171°. Sehr schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Wasser, kaltem Essigäther und Aceton, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol, gar nicht in Petroläther. Ausbeute 15—16% der Theorie. 0,163 g in 40,1098 g Wasser gelöst; $[\alpha]_D^{20} = +85,6°$ [7]).

2, 3, 4, 5-Tetrabenzoyl-1, 1-diphenyl-l-arabit[8]) $C_{45}H_{36}O_9$. Entsteht beim Erhitzen von 1, 1-Diphenylarabit mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 120—130°. Die Krystallisation des Produktes erfolgt leichter bei der Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Natron-

---

1) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **24**, 166—170 [1910].

2) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

3) Henri Pariselle, Annales de Chim. et de Phys. [8] **24**, 315—410 [1913].

4) H. Pariselle, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1343—1346 [1910].

5) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

6) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 282—285 [1910].

7) C. Paal u. Max Kinscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3549 [1911].

8) C. Paal u. Max Kinscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3551—3553 [1911].

lauge. Weiße, seidenglänzende Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzp. 181—182°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer in Äther und Alkohol, leichter in Essigäther, Eisessig, Chloroform, Benzol und Pyridin, sehr leicht in Aceton. Ausbeute 75% der Theorie. Ist optisch inaktiv. Ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig[1]).

Anhydro-1, 1-diphenylarabit (1, 1-Diphenyl-2, 3-dioxy-4-methyloltetrahydrofuran)[1]) $C_{17}H_{18}O_4$

$$\overbrace{\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>\!C-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\underset{H}{C}}^{O}-CH_2\cdot OH$$

Entsteht beim Kochen von 0,5 g Diphenyl-l-arabit mit einer Lösung von 0,4 g Salpetersäure in 25 g Wasser $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler. Bildet sich beim kurzen Kochen des Diphenylarabits mit Wasser, das auf 10 g 2 Tropfen konz. Schwefelsäure oder Salzsäure enthält. Krystallisiert aus Wasser in wasserklaren, großen, dünnen Tafeln. Schmelzp. 172—174°. Leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser. Leicht löslich in Aceton und Pyridin, mäßig in kaltem Alkohol, Eisessig, siedendem Essigäther, schwer in Äther, heißem Benzol und Chloroform, so gut wie gar nicht in Petroläther. Von Alkalien wird nicht gelöst. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid und ammoniakalische Silberlösung wirken nicht ein. 0,2923 g in 21,077 g Aceton $[\alpha]_D^8 = -114,8°$. Mit Kaliumpermanganat entsteht 1, 1-Diphenyl-2, 3, 4-trioxytetrahydrofuran-4-carbonsäure[1]).

1, 1-Di-p-tolyl-l-arabit[2]) $C_{19}H_{24}O_5 = (CH_3C_6H_4)_2C(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2OH$. Auf in 80 Teilen Äther aus 4 Teilen Magnesium und 35 Teilen p-Bromtoluol erzeugtes p-Bromtolylmagnesiumbromid läßt man 5 Teile Triacetyl-l-arabonsäurelacton und 20 Teile Benzol einwirken. Nach 15stündigem Stehen wird 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Kleine, drusenförmig gruppierte, glasglänzende, farblose, flache Prismen mit schiefen Endflächen aus heißem Wasser. Die Krystalle besitzen einen schwachen, angenehm aromatischen Geruch. Schmelzp. 186—187°. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, wenig in kaltem Alkohol und in siedendem Benzol, leicht in Aceton und siedendem Alkohol, fast gar nicht in Chloroform. Ausbeute 15% der Theorie. 0,1827 g in 33,088 g abs. Alkohol; $[\alpha]_D^{18} = +71,62°$[2]).

1, 1-Dibenzyl-l-arabit[3]) $C_{19}H_{24}O_5 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot[CH(OH)]_3 : CH_2\cdot OH$. Aus Benzylmagnesiumchlorid (4,8 Teile Magnesium, 25,3 Teile Benzylchlorid in 80 Teilen Äther) und Triacetyl-l-arabonsäurelacton (4,5 Teile in 20 Teilen Benzol). Flache, durchsichtige, farblose Nadeln aus heißem Wasser. Bei langsamer Ausscheidung entstehen nierenförmige, aus kurzen Nadeln bestehende Aggregate. Schmelzp. 156—157°. Die Löslichkeit ist ungefähr dieselbe, wie die des p-Ditolylarabits. 0,1397 g in 51,946 g Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt; $[\alpha]_D^{19} = +31,5°$[3]).

Hexite.

Dulcit (Bd. II, S. 447).

Vorkommen: Im gelagerten Rohrzucker[4]). In der Rinde von Evonymus atropurpureus[5]) Jacq.; im Honigtau der Triebe von Evonymus japonica[6]). In den Zweigen von Evonymus europea und wurde daselbst Evonymyt genannt[7]). In Celastrus obscurus.

Bildung: Entsteht bei der katalytischen Reduktion von Lactose (10 g) in wässerig-alkoholischer Lösung mit 1,5 g Nickeloxyd und Nickel und 74 Atmosphären Wasserstoff bei 130 bis 135°[8]).

---

[1]) C. Paal u. Max Kinscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3551—3553 [1911].
[2]) C. Paal u. Max Kinscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3553 [1911].
[3]) C. Paal u. Max Kinscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3554 [1911].
[4]) E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892].
[5]) v. Höhnel, Pharm. Ztg. **45**, 210 [1900]. — Harold Rogerson, Journ. Chem. Soc. **101**, 1040—1052 [1912]; Pharmaceutical Journ. [4] **34**, 687 [1912].
[6]) Maquenne, Bull. de la Soc. chim. [3] **21**, 1082 [1899].
[7]) Monteverde, Annales agronom. **19**, 444 [1894]. — Kubel, Journ. f. prakt. Chemie **85**, 372 [1862].
[8]) Wl. Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3226 [1912].

Physiologische Eigenschaften: Aus Dulcit vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter keine Stärke zu bilden[1]. Wird von den Typhusstämmen ziemlich gleichmäßig entweder nur leicht gerötet oder nicht verändert. Auf Dulcitnährböden macht sich zwischen Typhus A und B sowie Enteritis-Gärtner-Bacillen ein quantitativer Unterschied bezüglich der Koagulation bemerkbar. Paratyphus B und Enteritis-Gärtner-Bacillen koagulieren oder fällen in spätestens 3—4 Tagen, während Paratyphus A erst am 11. Tage zu koagulieren beginnt[2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Auf Dulcit wirkt Thionylchlorid schwierig ein. Trotz eines Überschusses des Chlorids bleibt immer ein Teil des Alkohols unangegriffen, und die Reaktionsprodukte sind amorph und zersetzlich[3]. Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 1,260[4]. Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $3{,}5 \cdot 10^{-14}$ [5].

Derivate: Hexaacetyldulcit.[6] Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 168—169°.

Hexabenzoyldulcit.[6] Aus 5 g Dulcit in 70 g heißem Pyridin und 30,5 g Benzoylchlorid. Prismen aus Äther + Chloroform. Schmelzp. 189—191°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Chloroform; wenig löslich in Äther, siedendem Alkohol, sublimiert bei 280° nicht. Ist optisch inaktiv.

d-Mannit (Bd. II, S. 451).

Vorkommen: Vielleicht im Cambialsaft der Fichte (Picea excelsa L.)[7]. Die Manna von Andropogon annulatus Forsk. (Australien) enthält 75% Mannit[8]. In dem Rhizom der Quecke (Agropyrum repens Beaw., Triticum repens L.) $2^1/_2$—3%[9]; es entsteht wohl sekundär im gesäuerten Saft bei der Milchsäuregärung[10]. In dem aus Datteln bereiteten Palmzucker (Calcutta)[11]. Der vergorene Saft des Stammes der Dattelpalme Phoenix dactylifera (Palmwein) enthält 5,6% Mannit[12]. In dem Fruchtfleisch des Ananas (Ananas sativus) 1%[13]. In den Knospen der Schwarzpappel (Populus nigra L.)[14]. Im Rübengallert (Melassengallert, Froschlaich)[15], in den Wurzelknollen des blauen Eisenhutes, wohl sekundär gebildet[16]. In der Rinde des Ceylon-Zimtstrauches (Cinnamomum ceylanicum Nees)[17]. Im Fruchtfleisch der Kirschlorbeeren (Prunus laurocerasus L.) neben Sorbit[18]. In der Manna von Fraxinus ornus, Fraxinus pendula und Fraxinus excelsior verschiedener Provenienz und zu verschiedenen Jahreszeiten ist der Mannitgehalt verschieden. Bei spärlichem Fraxingehalt ist der Mannitgehalt hoch. Ältere Stämme, welche bereits Manna geliefert haben, enthalten mehr Mannit als junge, noch nie angeschnittene[19]. Im australischen Manna von Myoporum platycarpum R. Br. 89,7%[20]. In der Rinde des weißen Cannelbaumes (Canella alba Mun.) 8,77%[21]. Wurde hier früher „Canellin“ genannt. In den Früchten des Sanddornes (Hippophoë rhamnoides L.)

---

1) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.

2) Fritz Ditthorn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **67**, 497—509 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1125.

3) Yasuhiko Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2365 [1912].

4) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

5) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

6) Harold Rogerson, Journ. Chem. Soc. **101**, 1040—1052 [1912]; Pharmaceutical Journ. [4] **34**, 687 [1912].

7) Kübel, Journ. f. prakt. Chemie **97**, 243 [1885].

8) Baker u. Smith, Apoth.-Ztg. **12**, 326 [1897].

9) Völcker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 380 [1846]. — Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 354 [1844].

10) H. Müller, Archiv d. Pharmazie **202**, 500 [1873].

11) Horsin-Déon, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1879**, 274.

12) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. **4**, 30, 461 [1879].

13) Lindet, Bull. de la Soc. chim. de Paris [2] **40**, 65 [1883].

14) Winkler, Buchners Repert. d. Pharmazie [3] **1**, 373.

15) Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Rübenzuckerind. **24**, 309 [1875].

16) Flückiger, Pharmacognosie. 3. Aufl. S. 693.

17) Wittstein, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmazie **18**, 301 [1869].

18) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 486 [1902].

19) Giovanni Battista Zanda, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 66—82 [1913].

20) Maiden, Journ. Chem. Soc. **55**, 665 [1889]. — Flückiger, Archiv d. Pharmazie **332**, 311 [1894].

21) Hanus u. Bien, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 395 [1906].

viel Mannit[1]). In der Wurzel von Glycyrrhyza glabra L.[2]). Im Rhizom von Veronica virginica (Leptandra virginica)[3]). Im Sauerkraut 0,80—1,16% (nahezu 10% der Trockensubstanz)[4]). In Carex brunescens, wo sie vielleicht in Beziehung mit dem Auftreten von Trehalose unter gewissen Bedingungen steht[5])[6]). Armillaria mellea Vahl. enthält etwa 10% Mannit. Das Präparat schmilzt aber bei 163—170°, wahrscheinlich wegen Beimengung einer schwer zu beseitigenden Substanz[7]) (Mykose?). In Lactarius piperatus 15% der Trockensubstanz[7]). In Pholiota squamosa, Polyporus betulinus. In 2 kg lufttrockener Pilze (Cortinellus shiitake P. Henn.): 50 g Mannit[8]). In Aspergillus fumigatus, aber nicht immer[9]). Wahrscheinlich in Goussia gadi (Protozoe)[6]).

Bildung: Werden 10 g Fructose in 25 g Wasser und 5 g Alkohol gelöst und mit 1 g Palladium und 84 Atm. Wasserstoff der Hydrierung während 3 Stunden bei 108—109° unterworfen, so scheidet die eingedampfte Flüssigkeit d-Mannit aus. Mit reduziertem Nickel geht die Reduktion ebenfalls vonstatten, nur muß man die Temperatur auf 130—135° halten[10]).

Aus den meisten untersuchten Proben von Palmsäften konnte kein Mannit oder nur geringe Spuren (etwa 0,3%) desselben nachgewiesen werden. Eine Probe, der bei der Gärung Formaldehyd zugesetzt war, enthielt 4% Mannit[11]). Busolt[12]) konnte die Angaben von Tollens[13]) über die Bildung von Mannit bestätigen. Demnach ist Mannit nicht ursprünglich in den Spargeln vorhanden, sondern bildet sich durch die Einwirkung von Organismen oder Enzymen.

Nachweis und Bestimmung: Die Mikrosublimation des Mannits hat Tunmann[14]) untersucht.

Bestimmung von Mannit in Manna: Der wässerige Extrakt des Mannas wird mit neutralem Bleiacetat gefällt und das Filtrat mit Bleisubacetat versetzt. Dabei fällt das Fraxin aus. Im Filtrat wird dann der Mannit durch Wägung oder durch polarimetrische Messung bestimmt[15]).

Physiologische Eigenschaften: Acetobacter melanogenum oxydiert in geeigneter Nährlösung Mannit schnell zu Fructose[16]). Schimmelpilze liefern auf Mannit bei geeigneter Stickstoffquelle viel höhere Ernten als auf Zucker[17]). Vielleicht entsteht durch die Einwirkung von Fermenten aus Aspergillus Oryzae ein Kondensationsprodukt aus Glucose und Mannit[18]). Aus Mannit vermögen entstärkte Zuckerrübenblätter keine Stärke zu bilden[19]). Die durch 1% Guanidinchlorhydrat ausgelösten Zuckungen von Froschmuskeln in 0,6% Kochsalz oder Ringerscher Lösung werden bei Ersatz von nur 0,2% Kochsalz durch Mannit derart gehemmt, daß entweder der Eintritt von Zuckungen verhindert oder bestehende Guanidinzuckungen unterdrückt werden[20]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mol.-Gewicht nach der Methode des osmotischen Druckes gemessen[21]): 183,2. Diffusionskoeffizient einer $^1/_{10}$ n-Lösung bei 20°: 0,459;

---

1) H. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3351 [1899].
2) Tschirch, Botan. Jahresbericht **1898**, II, 56.
3) Frederick Belding Power u. Harold Rogerson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1944—1946 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1762.
4) E. Feder, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, 295—296 [1911].
5) Edmund v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3431 [1912].
6) Theodor Panzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 109 [1911].
7) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **34**, 321—336 [1913].
8) K. Yoshimura u. M. Kanai, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 178—184 [1913].
9) C. Ravenna u. G. Pighini, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, II, 312—316 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1937.
10) Wl. Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3225 [1912].
11) H. D. Gibbs, The Philippine Journ. of Sc. **6**, 99—143 [1911].
12) E. Busolt, Journ. f. Landwirtsch. **60**, 393—396 [1912].
13) Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **59**, 429 [1911].
14) O. Tunmann, Apoth.-Ztg. **27**, 971—974 [1912].
15) Giovanni Battista Zanda, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 66—82 [1913].
16) M. W. Beyernick, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **29**, 169—176 [1911].
17) G. E. Ritter, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **29**, 570—577 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 594.
18) E. Pantanelli u. G. Faure, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 389—394 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 75.
19) W. Ruhland, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1912**, 1—19.
20) V. E. Henderson, Centralbl. f. Physiol. **24**, 519—523 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1550.
21) Eugène Fouard, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 637—646 [1911].

einer 0,25 n-Lösung: 0,485; einer 0,125 n-Lösung: 0,500[1]). Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $3{,}4 \cdot 10^{-14}$ [2]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 1,415 [3]). Als 5 g Mannit in 100 ccm Wasser mit 1 g Ferrisulfat gelöst waren, reduzierte nach 48stündiger intensiver Besonnung die nahezu farblos gewordene Lösung schon in der Kälte schwach Fehlingsche Lösung; sehr stark in der Wärme, zeigte die Seliwanowsche Reaktion und atypische Naphthoresorcinprobe, d. h. es bildete sich ein in Äther mit grüner Farbe löslicher Farbstoff. Beim Stehen von 20 ccm der Lösung mit 3,0 g Phenylhydrazin in 5 ccm 50proz. Essigsäure fielen innerhalb 15 Minuten in der Kälte 0,08 g Osazon (Schmelzp. 206°) aus, dessen Bildung auf eine Entstehung von Ozon zurückzuführen ist. Die Flüssigkeit zeigte eine Drehung von —0,6% Glucose. Der Wert entspricht einem Gehalt von rund 0,4% Fructose. Der gebildete Zucker war gärungsfähig[4]). Auf Mannit wirkt Thionylchlorid schwierig ein. Trotz eines Überschusses bleibt immer ein Teil des Alkohols unangegriffen und die Reaktionsprodukte sind amorph und zersetzlich[5]).

Gärung: Mannit wird durch Bacillus ethacetosuccinicus zu Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und Wasserstoff vergoren. Bacillus ethaceticus liefert Kohlensäure, Wasserstoff, Ameisensäure und Essigsäure. Mannit liefert mit Kuhexkrementen infiziert in gewissen Fällen Äthylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure[6]). Typhusbacillus verhält sich in Gegenwart von Mannit ebenso unregelmäßig wie in Gegenwart von Traubenzucker. Versuche mit Typhus A und B sowie mit Enteritis Gärtner ergaben ähnliche Resultate[7]). Pseudodysenteriebacillen erzeugen aus Mannit Essigsäure und Ameisensäure[8]). Wird durch Bacillus bulgaricus nicht in Milchsäure übergeführt[9]). Pseudomenas Cowardi vergärt nicht Mannit[10]). Unter der Einwirkung von Bacillus lactis aerogenes und Bacillus cloacae bilden sich Acetylmethylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol[11]). Als Produkte der Vergärung von Mannit unter der Einwirkung von Bacillus cloacae Jordan wurden Äthylalkohol, Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Wasserstoff, Acetylenäthylcarbinol und 2, 3-Butylenglykol erhalten[12]). Bei der Einwirkung von Bacillus subtilis und Bacillus mesentericus vulgatus entsteht Acetylmethylcarbinol[13]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes schleimbildendes Stäbchen stark vergoren[14]).

Derivate: Mannithexaphosphorsäureester[15]) $C_6H_{20}O_{24}P_4$. 25 g Mannit werden etwa 10 Stunden mit 120 g Phosphorsäure (spez. Gewicht: 1,7) im Ölbade bei 120—130° (innere Temperatur) erhitzt. Das mit Bariumcarbonat gefällt Bariumsalz entsprach in seiner Zusammensetzung dem neutralen Bariumsalz des Hexaphosphorsäuremannitesters. Aus dem Bariumsalz erhält man mit Schwefelsäure den freien Ester. Fast farblose, hygroskopische Flüssigkeit. Ist bei 100° beständig. Bei längerem Erhitzen bei 110—120° tritt Zersetzung

---

[1]) L. William Öholm, Meddelanden f. Kon. Vetenskaftacad. Nobelinstitut **2**, Nr. 23 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1649.

[2]) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].

[3]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

[4]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 285 [1910].

[5]) Yasuhiko Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2365 [1912].

[6]) Frankland u. Frew, Chem. News **65**, 82 [1892].

[7]) Fritz Ditthorn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **67**, 497—509 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1125.

[8]) Yoshita Sera, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **66**, 141—161 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1150.

[9]) G. Bertrand u. Fr. Duchaček, Biochem. Zeitschr. **20**, 100—113 [1909].

[10]) Harald Huss, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **25**, 401—406 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 293.

[11]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 492—499 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

[12]) James Thompson, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 500—504 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1045.

[13]) Arthur Harden u. Dorothy Norris, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 73—78 [1912].

[14]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**, 166—169 [1911].

[15]) Angelo Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, **I**, 823—829 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 725.

ein. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Das Produkt von Contardi[1]) erwies sich bei der Nachprüfung als ein Gemisch von freier Phosphorsäure und Mannit[2]).

Mannitoborsäure[3]) $C_6H_{15}O_8B$. Man bringt 12 g Mannit und 8,2 g Borsäure durch Kochen mit 90 ccm Alkohol zur Auflösung und läßt die verschlossene Lösung längere Zeit stehen. Farblose Prismen. Schmelzp. 89,5°. Kann nicht umkrystallisiert werden. **Ammoniumsalz** $NH_4 \cdot C_6H_{14}O_8B$, **Calciumsalz** $Ca(C_6H_{14}O_8B)_2$, **Bariumsalz** $Ba(C_6H_{14}O_8B)_2$ und das Silbersalz $Ag(C_6H_{14}O_8B)$ sind krystallinisch und in Wasser viel beständiger als die freie Säure. Aus den Änderungen der Drehungen wässeriger und alkoholischer Lösungen mit der Konzentration geht hervor, daß Erhöhung der Konzentration der Komponenten die Bildung der Mannitoborsäure begünstigt; auch wird die Löslichkeit des Mannits in Alkohol durch Borsäure erhöht.

Mannitandilaurat[4]) $C_{30}H_{56}O_7$

$$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}.$$

Entsteht beim Erwärmen von Mannit mit Laurinsäure und konz. Schwefelsäure auf 38°. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 122°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in kaltem Äther, löslich in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = +8,5°$ (1 g in 25 ccm Chloroform). Beim Erhitzen auf 200° entsteht Isomanniddilaurat.

Isomanniddilaurat[4]) $C_{30}H_{54}O_6$

$$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}.$$

Entsteht beim Erhitzen von Mannitandilaurat auf 200° unter Abgabe von 1 Mol. Wasser. Weiße, krystallinische Masse aus kaltem Alkohol. Schmelzp. 37,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol. Brechungsvermögen $n_D^{40} = 1,457$; $[\alpha]_D^{20} = +125°$ (0,494 g in 50 ccm Benzol). Wird das Produkt mit gehacktem Fleisch vermischt und an Katzen verfüttert, so werden 95—100% resorbiert.

Manniddistearat[5]) $C_6H_8O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Durch 3stündiges Erhitzen eines Gemisches von Mannit, Stearinsäure und konz. Schwefelsäure auf 65—75° und Extraktion des Produktes mit Äther, neben Äthylstearat. Weiße, mikroskopische Nadeln aus Äther. Schmelzp. 51°. $[\alpha]_D^{20} = -63,9°$ (0,725 g in 10 ccm Benzol). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge entsteht Mannit und Stearinsäure.

Mannitandistearat[6]) $C_{42}H_{80}O_7$

$$C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot \overline{CH - O - CH} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}.$$

Mol.-Gewicht: 696,64. Entsteht beim Erwärmen von Mannit mit Stearinsäure und konz. Schwefelsäure auf 40° neben Manniddistearat. Mikroskopische Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzp. 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D^{20} = +8°$ (2 g in 50 ccm Chloroform). Bei der Verseifung mittels alkoholischem Kali entsteht Mannit und Stearinsäure. Beim Erhitzen auf 200° verwandelt sie sich unter Abgabe von 1 Mol. Wasser in Isomanniddistearat. Wird durch die Lipase der Kastorbohne nicht angegriffen; dagegen wirken Pankreaspräparate hydrolysierend. Wird die Substanz, in Baumwollsamenöl gelöst, an Katzen verfüttert, so werden etwa 40% der verfütterten Menge resorbiert und 60% in den Faeces wieder ausgeschieden.

Isomanniddistearat[6]) $C_{42}H_{78}O_6$

$$C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot O - CH} \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}.$$

Mol.-Gewicht: 678,62. Entsteht beim Erhitzen von Mannitandistearat auf 200° unter Abgabe von 1 Mol. Wasser. Weiße, amorphe Masse aus heißem Alkohol. Schmelzp. 61,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = +93,7°$

[1]) Angelo Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 23, 823 [1910].
[2]) P. Carré, Bull. de la Soc. chim. de Paris [4] **9**, 195—199 [1911].
[3]) John Jacob Fox u. Arthur Josiah Hoffmeister Gauge, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1075—1079 [1911].
[4]) W. R. Bloor, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 421—427 [1912].
[5]) W. R. Bloor, Journ. of Biol. Chemistry **7**, 427—430 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 726.
[6]) W. R. Bloor, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 141—159 [1912].

(0,8536 g in 10 ccm Benzol). Wird durch die Lipase der Kastorbohne und durch Pankreaspräparate hydrolysiert. Wird das Produkt, in Baumwollsamenöl gelöst, an Katzen verfüttert, so werden 73% resorbiert[1]).

Hexatribenzoylgalloylmannit[2]) $(C_{28}H_{17}O_7)_6 \cdot C_6H_8O_6 = C_{174}H_{110}O_{48}$. Mol.-Gewicht: 2967. 0,26 g gebeutelter und sorgfältig getrockneter Mannit (1 Mol.) werden bei 36—37° mit einer Lösung von 5 g Tribenzoylgalloylchlorid (7 Mol.) und 2,6 g trockenem Chinolin in 15 ccm trocknem, reinem Chloroform geschüttelt, bis nach 24 Stunden klare Lösung eingetreten ist; dann wird die Flüssigkeit noch 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen in 120 ccm Alkohol fällt die Verbindung als farblose Masse aus. Sie wird durch 12 maliges Fällen aus Acetonlösung mit Alkohol gereinigt und bei 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. In Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin sehr schwer, in Benzol, Essigäther, Aceton, Chloroform und Acetylentetrachlorid leicht lösliches, amorphes Pulver. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt es gegen 125° zu sintern und ist gegen 150° zu durchsichtigen Tröpfchen geschmolzen. 0,2396 g Substanz in Acetylentetrachlorid gelöst. Gesamtgewicht 2,4770 g; spez. Gewicht $d_4^{20} = 1,562$; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 2,88° nach rechts; mithin $[\alpha]_D^{20} = +19,06°$. Mol.-Gewicht kryoskopisch in Bromoformlösung bestimmt: 2781 (Mittelwert).

Eisenmannitvitellinverbindung[3]).

d-Sorbit (Bd. II, S. 457).

Vorkommen: In den Endlaugen der Rübenzuckerfabrikation[4]). In den Früchten von Mespilus germanica L. (Mispel)[5]). Im Fruchtfleisch der Kirschlorbeeren (Prunus laurocerasus L.) neben Mannit[6]).

Die abgeschlagenen Hüte einer Abart von Boletus bovinus waren wie mit einem glitzernden Gitternetz von d-Sorbit überkleidet. Durch Ausziehen der Pilze selbst konnte kein Sorbit erhalten werden[7]).

Bildung: Entsteht bei der katalytischen Reduktion der d-Glucose mit Palladium oder Nickel[8]).

Darstellung: Man reduziert d-Glucose (10 g) in 25 g Wasser und 5 g Alkohol mit 1 g reduziertem Nickel und 84 Atmosphären Wasserstoff bei 130—135° 6—7 Stunden. Nach Abdampfen auf dem Wasserbade bis zu konstantem Gewicht erhält man eine dicke, farblose Flüssigkeit, die beim Stehen im Exsiccator am folgenden Tage zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute ist sehr gut[8]).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Tyrothrix tenuis in Sorbose verwandelt[9]). Acetobacter melanogenum oxydiert in geeigneter Nährlösung Sorbit schnell zu Sorbose[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Säuredissoziationskonstante bei 17—18°: $2,5 \cdot 10^{-14}$ [11]).

Heptite.

α-Glucoheptit (Bd. II, S. 461).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzp. 129°. Optisch inaktiv selbst in Gegenwart von Borax. Ziemlich löslich in heißem abs. Alkohol; löslich in siedendem 90 proz. Alkohol zu 17%; 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 15° 46,6 g[12]).

---

1) W. R. Bloor, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 421—427 [1912].
2) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1133 [1913].
3) Degen & Kuth, Düren, D. R. P. Kl. 12p, Nr. 218 910 vom 21. Febr. 1908 (12. Febr. 1910).
4) E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892].
5) Vincent u. Delachanal, Bull. de la Soc. chim. **34**, 218 [1880]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 486 [1892].
6) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 486 [1902].
7) E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3432 [1912].
8) Wl. Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3225 [1912].
9) A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1004—1006 [1910].
10) M. W. Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **29**, 169—176 [1911].
11) Leonor Michaelis u. Peter Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232—248 [1913].
12) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289—418 [1912].

β-Glucoheptit (Bd. II, S. 462).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast unlöslich in kaltem Alkohol; löslich in siedendem abs. Alkohol zu etwa 2%[1].

Derivate: **β-Glucoheptitmonobenzacetal.** Amorph. Schmelzp. 160°. Gelatiniert in alkoholischer Lösung. Leichter löslich als das Tribenzacetal.

β-Glucoheptitformacetal.[1]) Schmelzp. gegen 160°. Schwer löslich in Alkohol.

Volemit (Bd. II, S. 464).

Vorkommen: In der Wurzel von Primula officinalis[2]).

Perseulit.[3])

Bildet sich bei der Reduktion der Perseulose mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung neben Perseit. In kaltem Wasser und in kaltem Alkohol leicht löslich. Dreht nach links.

Alkohole mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen.

α, α-Glucooktit (α-Glucooktit) (Bd. II, S. 465).

Physiologische Eigenschaften[1]): Gärt nicht mit Hefe.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus 90 proz. Alkohol. Schmelzp. 156—158°. Wenig löslich in abs. Alkohol, löslich in siedendem 75 proz. Alkohol zu 22%; 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 15° 29,6 g. $[\alpha]_D^{15}$ in 10 proz. wässeriger Lösung = +1,9°[1]).

α, α, α-Glucon准it (Glucononit) (Bd. II, S. 466).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rechtwinklige Blättchen. Schmelzp. 198°. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kaltem Wasser zu 3%, kaum löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$ in 5 proz. wässeriger Lösung = +1,5°; nach Zusatz der gleichen Menge Borax +3,6°[1]).

α-Glucodecit.[4])

Mol.-Gewicht: 302,18.

Zusammensetzung: 36,26% C, 6,72% H.

$$C_{10}H_{22}O_{10}.$$

```
         CH2(OH)
         |
         CH(OH)
         |
         CH(OH)
         |
         CH(OH)
         |
     H — C — OH
         |
     H — C — OH
         |
    OH — C — H
         |
     H — C — OH
         |
     H — C — OH
         |
         CH2(OH)
```

Darstellung: Man reduziert α-Glucodecose mit 2,5 proz. Natriumamalgam, anfangs in saurer, dann neutraler Lösung.

---

[1]) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289—418 [1912].

[2]) Georges Masson, Bull. des Sc. Pharmacol. **18**, 699—702 [1912].

[3]) Gabriel Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 225—227 [1909].

[4]) L. H. Philippe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1774—1776 [1911].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische, wasserfreie Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 222°; ist bei der Schmelztemperatur merklich flüchtig. Schwer löslich in Alkohol und in siedendem 85 proz. Alkohol, löslich in kaltem Wasser zu 0,4%, in siedendem Wasser zu 20%. $[\alpha]_D^{20} = +1°2'$. Verbindet sich mit Aldehyden zu Acetalen.

Derivate: **α-Glucodecitdekacetat** $C_{10}H_{12}O(C_2H_3O)_{10}$. Rechtwinklige Blättchen. Schmelzpunkt 149—150°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$ in 5 proz. Chloroformlösung $= +16,0°$.

Benzaldehydverbindung. Unlöslich.

Paraldehydverbindung. Löslich.

Anhydroalkohole der Zuckerreihe.

Anhydrohexite.

Anhydrosorbit.[1])

Mol.-Gewicht: 164,1.

Zusammensetzung: 43,88% C, 7,37% H.

$C_6H_{12}O_5$.

```
      CH₂·OH                          CH₂·OH
       |                               |
   H—C—OH                          H—C—OH
       |                               |
  OH—C—H                         ┌———C—H
       |          oder           |     |           2)
   H—C—OH                        |  H—C—OH
       |                         O     |
      HC                         |  H—C—OH
       | >O                      |     |
     H₂C                         └———CH₂
```

Darstellung: Eine Lösung von 5 g Anhydroglucose in 50 ccm Wasser wird mit 10 g möglichst reinem Natriumamalgam von 2,5% unter Kühlung mit kaltem Wasser kräftig geschüttelt. Sobald das Amalgam verbraucht ist, neutralisiert man mit Schwefelsäure. Nach 2 Stunden, als 120 g Amalgam verbraucht sind, ist das Reduktionsvermögen verschwunden. Die mit Schwefelsäure neutralisierte Lösung wird unter stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung zum Sirup verdampft. Der erstarrte Rückstand wird aus viel heißem Essigäther umkrystallisiert. Ausbeute 60% des angewandten Zuckers. Nebenher entsteht ein in Essigäther sehr schwer löslicher, nicht weiter untersuchter Sirup.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,1005 g in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 1,1053 g; spez. Gewicht 1,031; $[\alpha]_D^{20°} = -7,47°$. Farblose, lange Nadeln aus heißem Essigäther, federartige Krystallaggregate aus warmem Amylalkohol; kleine, ziemlich dicke, in der Regel vierseitige Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt nach Sintern 113° (korr.). Schmeckt süß und hinterher schwach bitter. Leicht löslich in Wasser, warmem Äthyl- und Amylalkohol. Sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Läßt sich verhältnismäßig leicht destillieren. Hat in Geschmack, Löslichkeit und Art der Krystallisation manche Ähnlichkeit mit dem Styracit.

Styracit.

Mol.-Gewicht: 164,1.

Zusammensetzung: 43,88% C, 7,37% H.

$C_6H_{12}O_5$.

Darstellung:[3]) Die im August gesammelten reifen Früchte von Styrax Obassia Siebold et Zuccarini werden einige Tage an der Sonne getrocknet. Die von Kelchen und Samen getrennten Fruchtschalen werden mit 60 proz. Alkohol ausgekocht, der Auszug durch Destil-

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2070 [1912].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].
[3]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **245**, 325—328 [1907].

lation vom Alkohol befreit und der Rückstand auf dem Wasserbade zum Sirup verdampft. Der Rückstand wird mit Magnesiumoxyd gemischt und eingetrocknet. Die erhaltene hygroskopische Masse wird mit 80 proz. Alkohol ausgezogen. Beim Einengen der alkoholischen Lösung bis zur Hälfte tritt eine reichliche Krystallabscheidung ein. Aus der Mutterlauge werden durch Verdampfen bis zur Sirupkonsistenz und Behandeln des Rückstandes mit starkem Alkohol noch reichliche Mengen der Krystalle gewonnen. 2 kg lufttrockene Fruchtschalen ergaben etwa 200 g Rohkrystalle. Ausbeute: 10%. Zur Reinigung wird in Wasser gelöst; das Filtrat zum Sirup verdampft und der Rückstand aus 95 proz. Alkohol umkrystallisiert. Zur Darstellung in etwas größerem Maßstabe[1]) kocht man zunächst die Fruchtschalen mit Wasser aus, dampft den Auszug zum dicken Extrakt ein und kocht diesen dreimal mit 90 proz. Alkohol aus. Der alkoholische Auszug wird eingedampft, der Rückstand abgekühlt, wobei er zu einem Krystallbrei erstarrt. Er wird abgesogen, mit starkem Alkohol gewaschen und getrocknet. Die weitere Reinigung geschieht durch Lösen in Wasser, Behandeln mit Tierkohle und Eindampfen bis zur Krystallisation.

Physiologische Eigenschaften[2]): Die wässerige Lösung wird durch Saccharomyces Pasteurianus nicht, dagegen durch Champagnerhefe und Saccharomyces anomalus in Gärung versetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schneeweiße, ziemlich hygroskopische Prismen. Krystallisiert aus Alkohol in nadelförmigen Prismen, dagegen aus Wasser bei langsamem Erkalten in großen, dem Bittersalz ähnlichen, durchsichtigen, rhombischen Prismen, oft mit gut ausgebildeten Flächen. Schmelzp. 155°. Schmeckt anfangs süßlich, dann bitterlich. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung reagiert neutral. Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte ohne Färbung, beim Erwärmen wird die Lösung braun gefärbt. Konz. Salpetersäure nimmt die Krystalle leicht auf; Wasserzusatz ruft in der Lösung keine Fällung hervor. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, dagegen ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Durch Oxydation mit unterbromigsaurem Natrium oder mit Salpetersäure wird eine Fehlingsche Lösung reduzierende Flüssigkeit erhalten. Wird weder durch Kupfersulfat noch durch Bleizucker oder Bleiessiglösung gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak. $[\alpha]_D^{20}$ in wässeriger Lösung = —71,7°[3]). 1,0095 g in 50 g Wasser gelöst; spez. Gewicht: 1,0065; drehte Natriumlicht im 2-dm-Rohr —2,25°, l = 12°; mithin $[\alpha]_D^{12}$ = —56,5°[4]). Bei der Destillation im Jodwasserstoffsäure entsteht β-Hexyljodid.

Wird Stracit mit Hypobromit oxydiert, so kann aus dem Reaktionsgemisch ein Osazon erhalten werden, daß die Zusammnsetzung des Osazons einer Anhydrohexose besitzt. Als 10 g Styracit mit 2 g Ferrosulfat in 60 ccm Wasser mit 80 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3%) bei 40° oxydiert waren, konnte aus dem Reaktionsgemisch Phenyl-d-glucosazon isoliert werden[5]). Dasselbe wird erhalten nach der Oxydation mit Caroscher Säure (dargestellt aus Ammoniumpersulfat nach Willstätter und Hauenstein[6]). Bei der Destillation mit wasserfreier Oxalsäure geht Ameisensäure über, und es bleibt ein dunkel gefärbter dicker Sirup zurück[5]).

Derivate: Styracittetraacetat[7]) $C_{14}H_{20}O_9$. Mol.-Gewicht: 332,16. 10 g Styracit werden mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat und 100 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit 50 ccm Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen der Chloroformlösungen hinterbleibende Rückstand krystallisiert auf Zusatz von Wasser langsam. Ausbeute: 7 g. Die aus Wasser umkrystallisierten prismatischen Krystalle schmelzen bei 66—67°. Aus organischen Lösungsmitteln scheidet sich die Substanz zuerst sirupös aus und erstarrt zu strahlig gruppierten Nadeln, welche auf Ton scharf getrocknet, bei 58° schmelzen. Die beiden Formen lassen sich durch Impfen ineinander überführen. Die Anwesenheit von Wasser begünstigt die Bildung der höher schmelzenden prismatischen Form. 0,2250 g in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 2,1850 g; spez. Gewicht: 0,8146; Drehung im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht —1,75°. Schmeckt sehr bitter und läßt sich unter 100 mm Druck bei 300° Badtemperatur ohne Zersetzung de-

---

[1]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **247**, 157—160 [1909].
[2]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **245**, 707 [1907].
[3]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **245**, 325 [1907].
[4]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **245**, 158 [1907].
[5]) Y. Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2363—2369 [1912].
[6]) Willstätter u. Hauenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1839 [1909].
[7]) Y. Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2367—2368 [1912].

stillieren. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform; recht schwer löslich in Petroläther auch in der Wärme. In warmem Wasser schmilzt es und löst sich darin beträchtlich und krystallisiert daraus beim Erkalten in schönen Prismen.

Styracitdisulfit[1]) $C_6H_8O_7S_2$. Mol.-Gewicht: 256,20. 3 g Styracit werden mit 12 g Thionylchlorid unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt und eine klare Lösung entsteht. Das mit Eis zerlegte Reaktionsprodukt scheidet eine Krystallmasse aus, deren Rohausbeute 2,2 g ist. Glänzende Prismen aus kochendem Wasser. Bildet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht sofort aufgenommen, bei gelinder Wärme aber rasch hydrolysiert. Die alkalische Lösung gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid Styracittetrabenzoat. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird nicht verändert. Leicht löslich in Essigäther, schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Tetrabenzoylstyracit[2]) $C_6H_8(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_4O$. 5 g Styracit werden in einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst, mit 26 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt unter starkem Durchschütteln. Die ausgeschiedene klebrige Masse wird mit Äther aufgenommen und wiederholt mit Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt eine mit klebriger Substanz gemengte Krystallmasse zurück. 5,5 g Krystalle aus Alkohol. Glänzende Blättchen. Schmelzp. 142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Sehr beständig gegen Reagenzien. 0,6040 g Tetrabenzoat in 37,2 g Chloroform gelöst; spez. Gewicht 1,48; $[\alpha]_D^{17} = -150,4°$[1]). Entsteht bei der Behandlung von Styracitdisulfit mit Benzoylchlorid[3]).

Styracittetranitrat $C_6H_8(O_2NO_2)_4O$. 5 g fein gepulverter Styracit werden in einem kalten Gemisch von je 50 ccm konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen. Nach einigen Stunden wird das Reaktionsprodukt in viel Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene weiße, krystallinische Pulver wird aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Nadeln. Schmelzp. 106°. Ausbeute 9,1 g. Lange Nadeln aus heißem Alkohol, zentimeterlange, rhombische Prismen aus Chloroform bei langsamem Verdunsten der Lösung. Ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther, Eisessig. Wenig löslich in kaltem, reichlich löslich in heißem Alkohol. Sehr beständig gegen Reagenzien, aber explodiert heftig durch Schlag. 0,654 g in 20,025 g Aceton gelöst. Spez. Gewicht: 0,8156; $[\alpha]^{17°} = -31,82°$.

Styracitdischwefelsäure.[4]) 10 g Styracit werden in 40 ccm konz. Schwefelsäure unter Umrühren in der Kälte gelöst. Die Lösung wird in viel Eiswasser eingegossen, mit Bariumcarbonat neutralisiert und das Filtrat zur Sirupkonsistenz eingeengt, dann der Rückstand unter vermindertem Druck über Schwefelsäure verdampft. Durchsichtige, hellgelbe, hornartige Masse. Bariumsalz: $C_6H_{11}O_5(SO_3)_2Ba$.

2. Säuren der Kohlenhydrate.

Einbasische Säuren.

Säuren der C_4-Reihe.

d, l-Erythronsäure (Bd. II, S. 468).

Derivate: d, l-Erythronsäurelacton[5]) Siedepunkt unter 14 mm Druck 195—200° unter teilweiser Zersetzung.

d, l-Erythronsäurediacetylverbindung. Flüssigkeit.

d, l-Erythronsäurephenylhydrazid. Wenig löslich in Essigäther[4]).

d, l-Erythronsäurebrucinsalz.[5]) Durchsichtige Krystalle, unlöslich in siedendem Alkohol. Schmelzp. 207°. $[\alpha]_D^{20} = -26,6°$ ($p = 3,99$ in Wasser).

---

[1]) Y. Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2367—2368 [1912].
[2]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **247**, 158—159 [1909].
[3]) Y. Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2363—2369 [1912].
[4]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **247**, 159 [1909].
[5]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214—312 [1907].

d-Threonsäure.[1])

Mol.-Gewicht: 136.
Zusammensetzung: 35,30% C, 5,88% H, 58,82% O.

$$C_4H_8O_5 .$$

```
      COOH
       |
   H—C—OH
       |
  OH—C—H
       |
      CH2 · OH
```

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von l-Arabinose mit Kupferhydroxyd und Natronlauge.

Darstellung: Gelingt durch Trennung der beiden gleichzeitig entstehenden Threonsäuren durch das Brucinsalz oder andere Alkaloidsalze.

Derivate: Brucinsalz. Leicht löslich und schmilzt niedrig.

l-Threonsäure (Bd. II, S. 468).

Derivate: l-Threonsäurebrucinsalz.[1]) Nadeln. Wenig löslich in heißem Alkohol. Schmelzp. 200° [1]).

Säuren der C_5-Reihe.

l-Arabonsäure (Bd. II, S. 469).

Physiologische Eigenschaften: Setzt bei phlorrhizinierten Tieren die Glucosurie und die Acidose nicht herab[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: l-Arabonsäurelacton zeigt $[\alpha]_D$ = ca. —70°, die Säure selbst (auf Lacton berechnet) $[\alpha]_D$ = — 10,8°. In Lösungen umwandeln sich mit der Zeit beide in ein Gemenge von Lacton und Säure, welches die konstante Drehung $[\alpha]_D$ = —51,5° besitzt. In dem nach 20—30 Tagen eingetretenen Gleichgewichtszustand sind 2,2 Teile Arabonsäure als Lacton und 1 Teil als Säure vorhanden[3]).

Beim Erhitzen von l-Arabonsäure mit Quecksilberoxyd nach dem Verfahren von Guerbet[4]) entsteht in sehr geringen Mengen l-Erythrose[5]), welche als Benzylphenylhydrazon und als Phenylosazon identifiziert werden konnte.

Derivate: Triacetyl-l-arabonsäurelacton[6]) $C_{11}H_{18}O_8$

```
                      ┌─────────O─────────┐
CH3 · CO · O · CH2—CH—CH——CH—C = O
                         |           |
              CH3 · CO · O       O · OC · CH3
```

Entsteht durch 2stündiges Erhitzen des l-Arabonsäurelactons mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid. Man erhält zunächst ein schwach gelbliches Gummi, das nach halbjährigem Stehen zu krystallisieren beginnt. Große, wasserklare, flächenreiche, gut ausgebildete Prismen aus Benzol + Petroläther. Schmelzp. 52—54°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser, gar nicht in Petroläther. 1,3505 g Substanz in 71,316 g Benzol; $[\alpha]_D^{18,5}$ = —60,45°.

l-Arabonsäuremethylester[5]) $C_5H_9O_6 \cdot CH_3$. Mol.-Gewicht: 180,10. Krystallisiertes Arabonsäurelacton wird in Methylalkohol gelöst und die Flüssigkeit über Kalk unter wiederholtem Zusatz von Methylalkohol verdunsten gelassen. Entsteht beim Erhitzen von arabonsaurem Calcium mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; vorsichtiges

---

1) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214—312 [1907].
2) Julius Baer u. Léon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1—34 [1911].
3) K. H. Böddener u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1648 [1910].
4) Guerbet, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **3**, 431 [1908].
5) K. H. Böddener u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1645 [1910].
6) C. Paal u. Max Kinscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3548 [1911].

Sättigen der erkalteten Mischung mit Calciumcarbonat, Absaugen, Eindunsten über Kalk und Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Krystalle. Schmelzp. 143°. Reagiert schwach sauer. Besitzt eine niedrige Anfangsdrehung nach links: $[\alpha]_D = -5,7$ bis 6,7° und diese vermehrt sich beim Stehen: $[\alpha]_D = -42,7$ bis 43,1°. Die Enddrehung wird durch den Zerfall des Esters in Säure und Alkohol bedingt. Liefert ein Hydrazid vom Schmelzpunkt 215°.

Mercurosalz der l-Arabonsäure.[1]) Beim Erwärmen der Säure mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd oder beim Digerieren mit Quecksilberhydroxydul. Das lufttrockene, gelbgrün metallisch schimmernde Salz zeigt die Zusammensetzung $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2(OH)_2$, nach 14 tägigem Trocknen über Chlorcalcium $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2O$.

Mercurisalz der l-Arabonsäure[1]) $(C_5H_9O_6)_2Hg + H_2O$. Beim Eindunsten der mit Quecksilberoxyd in gelinder Wärme digerierten und filtrierten Arabonsäurelösung über Schwefelsäure. Weiße Krystalle, die durch Zerreiben und Auskochen mit Methylalkohol gereinigt werden. Wird an der Luft feucht und löst sich leicht in Wasser.

l-Arabonsäure-Brucinsalz.[2]) Derbe Krusten aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich bei 155°.

l-Arabonsäure-Morphinsalz. Gummi, wenig löslich in Alkohol.

l-Arabonsäure-Chininsalz. Undeutliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 164°.

l-Arabonsäure-Strychninsalz. Glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich bei 125—130°.

l-Arabonsäure-Cinchoninsalz.[2]) Gummi. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

d-Ribonsäure[3]).

Mol.-Gewicht: 162.

Zusammensetzung: 37,04% C, 6,17% H, 56,79% O.

$$C_5H_{10}O_6.$$

```
      COOH
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
      CH2 · OH
```

Darstellung: 4 g d-Ribose werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 4 g Brom bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann ein Überschuß von Bariumcarbonat und noch 4 g Brom zugegeben. Nach 24 Stunden wird verdünnt und mit Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat wird vom Brom mittels Silberoxyd befreit und der Überschuß von Schwefelsäure mit Bleicarbonat entfernt. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird die Lösung mit Calciumcarbonat getrocknet. Nach dem Impfen mit einem nach Fischer und Piloty aus der Arabonsäure durch Umlagerung mit Pyridin erhaltenem Produkt krystallisiert der Sirup. Ausbeute 2,5 g.

Derivate: Cadmiumsalz $(C_5H_9O_6)_2Cd$.

Säuren der C_6-Reihe.

Digitoxonsäure.

Mol.-Gewicht: 164,1.

Zusammensetzung: 43,88% C, 7,37% H.

$$C_6H_{12}O_5.$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Darstellung: 1 Teil Digitoxose in 5 Teilen Wasser wird mit Brom oxydiert. Nach Entfernung des Bromwasserstoffs mit Silberoxyd wird die Lösung, welche das Lacton der Digi-

[1]) K. H. Böddener u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1646 [1910].

[2]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214—312 [1907].

[3]) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**. 752 [1911].

toxonsäure enthält, 1 Stunde mit Calciumcarbonat gekocht und zu Sirup eingedampft. Dabei bildet sich das Calciumsalz der Säure [1]). Will man das freie Lacton erhalten, so versetzt man die von Bromwasserstoff befreite und eingedampfte Lösung in abs. Alkohol mit Phenylhydrazin. Durch Zugabe von Äther scheidet sich das Phenylhydrazid, das durch das Bariumsalz Digitoxonsäurelacton gibt.

Nachweis: Zur Identifizierung eignet sich das Phenylhydrazid [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften [3]): Sirup, der hauptsächlich aus dem Lacton besteht. $[\alpha]_D$ ungefähr = —28,7° (c = 5,47).

Derivate: [3]) **Kaliumsalz.** Tafeln.

Bleisalz. Krystallwarzen.

Silbersalz. Blättrige Rhomben; wenig löslich in Wasser, sehr zersetzlich.

Das **Natriumsalz, Bariumsalz und Calciumsalz** sind amorph.

Bei der Oxydation des Calciumsalzes mit Salpetersäure (spez. Gewicht: 1,4) bei 30° und schließlich 12—18 Stunden bei 35—37° entsteht nach dem Neutralisieren mit Calciumcarbonat das amorphe Calciumsalz einer Dioxyglutarsäure $Ca \cdot C_5H_6O_6$. Aus diesem wird das Lacton einer α, β-Dioxyglutarsäure $C_5H_6O_5$ in gelblichen, sehr schwach rechtsdrehenden Krystallen erhalten, die bei etwa 115° erweichen, bei 120° schmelzen und mit keiner der bisher untersuchten Dioxyglutarsäuren identifiziert werden kann [1]).

Phenylhydrazid. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 174°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, leichter löslich in Methylalkohol, fast unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$ = —17,1° (1,0222 g in 15,2 ccm Wasser).

l-Isorhamnonsäure (Isorhamnonsäure) (Bd. II, S. 474).

```
      COOH
       |
OH—C—H
       |
  H—C—OH
       |
OH—C—H
       |
OH—C—H
       |
      CH3
```

d-Isorhamnonsäure [4]) (Isorhodeonsäure [5])).

Mol.-Gewicht: 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
      COOH
       |
  H—C—OH
       |
HO—C—H    4)
       |
  H—C—OH
       |
  H—C—OH
       |
      CH3
```

Darstellung: [4]) Man oxydiert d-Isorhamnose mit Brom am Tage, bei Zutritt des Lichtes 72 Stunden, entfernt das Brom durch einen Luftstrom, dann behandelt man mit Silberoxyd, endlich das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck

[1]) H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 4040—4043 [1905].
[2]) H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 656 [1908].
[3]) H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2610—2611 [1909].
[4]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3771 [1912].
[5]) Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 819—824 [1911].

eingedampft. Beim wiederholten Verdampfen des Rückstandes mit Alkohol beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation des Lactons. Es wird aus heißem Aceton umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Lactons[1]: Schmelzpunkt nicht ganz scharf nach vorherigem Sintern zwischen 150—151° (151—152° korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, und verwandelt sich in dieser Lösung ziemlich rasch teilweise in die Säure. 0,1007 g Substanz; Gesamtgewicht der wässerigen Lösung 1,3136 g. $d^{20} = 1{,}012$; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4 Minuten nach der Auflösung 5,25° nach rechts, nach 20 Minuten 4,25°, nach 20 Stunden konstant +0,42°. $[\alpha]_D^{20}$ nach 4 Minuten = +66,88°, nach 20 Minuten +54,14°.

Derivate: [1]) **d-Isorhamnonsäurephenylhydrazid.** Eigenschaften wie bei der l-Verbindung.

Epirhodeonsäure.[2])

Mol.-Gewicht: 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
       COOH
        |
 OH — C — H
        |
 OH — C — H
        |
 OH — C — H
        |
       CH(OH)
        |
       CH3
```

Darstellung: Man erhitzt die wässerige Lösung der Rhodeonsäure mit Pyridin in zugeschmolzenen Rohren oder in einem Autoklaven während 3 Stunden auf 150—160°. Das mit Barytwasser versetzte Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des Pyridins mit Wasserdampf destilliert, dann wird der Baryt mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Tierkohle behandelt und daraus das Bariumsalz der unveränderten Rhodeonsäure mit Alkohol abgeschieden. Die alkoholische wässerige Mutterlauge gibt das Bariumsalz der Epirhodeonsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das krystallinische Lacton gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Epirhodeose.

Derivate: **Bariumsalz** $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$. Enthält 27,67% Ba. Filzartige Krystalle, die lufttrocken 5,06% Wasser ($1^1/_2$ Mol. H_2O) enthalten. Unterscheidet sich vom rhodeonsauren Barium durch viel größere Löslichkeit; bei 15° enthalten 100 ccm der wässerigen Lösung 1,162 g. Die wässerige Lösung zeigt keine wahrnehmbare Drehung.

d-Galaktonsäure (Bd. II, S. 475).

Physiologische Eigenschaften: Die bulgarische Mikrobe ist in einer pepton- und calciumcarbonathaltigen Malzkeimabkochung gegenüber galaktonsaurem Calcium bei 30—35° völlig indifferent[3]). Gegenwart von Glucose und Lactose ist ohne Einfluß.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Elektrolyse wurde d-Lyxose nachgewiesen[4]).

d-Gluconsäure (Bd. II, S. 477).

Bildung: Durch die Tätigkeit von Bakterien, z. B. Micrococcus oblongus, Bacterium xylinum aus Rohrzucker[5]). Auf einem aus 14 g Wittepepton, 28 g Calciumcarbonat, 20 g Glucose und 1 l Wasser zusammengesetzten Kulturmedium läßt man bei Zimmertemperatur mehrere Monate hindurch Bacterium Savastanoi Smith wachsen. In dem Reaktionsgemisch

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3771 [1912].
[2]) E. Votoček u. C. Kranz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 363 [1911].
[3]) G. Bertrand u. R. Veillon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 330 [1911].
[4]) C. Neuberg, L. Scott u. S. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 152—165 [1910].
[5]) Vladimir Staněk, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 547—551 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 662.

befindet sich d-Gluconsäure. Aus 20 g Glucose wurde in einem Falle 21 g Gluconsäure erhalten [1]). Acetobacter melanogenum bildet aus Glucose viel Gluconsäure [2]).

Bestimmung: Zur Trennung von l-Arabonsäure eignet sich das Cinchoninsalz [3]).

Physiologische Eigenschaften: Die bulgarische Mikrobe ist in einer pepton- und calciumcarbonathaltigen Malzkeimabkochung gegenüber gluconsaurem Calcium bei 30—35° völlig indifferent [4]). Gegenwart von Glucose und Lactose ist ohne Einfluß. Eine Nachprüfung der Versuche von Mayer [5]) ergab im Gegensatz zu den Feststellungen dieses Forschers, daß Kaninchen nach Eingabe von Gluconsäure nur Gluconsäure und keine Zuckersäure ausscheiden [6]).

Derivate: Ammoniumgluconat [7]) $C_6H_{11}O_7 \cdot NH_4$. Beim Eindunsten einer Lösung von 10,6 g Gluconsäurelacton in 120 ccm konz. wässerigem Ammoniak. Prismen aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich bei 154°. $[\alpha]_D = +14,5°$ ($c = 5$ in Wasser).

Gluconsäureamid [7]) $C_6H_{13}O_6N$. Beim Eindunsten einer Lösung von 10,6 g Gluconsäurelacton in 120 ccm konz. wässerigem Ammoniak. Wird durch das gleichzeitig entstehende Ammoniumgluconat durch fraktionierte Fällung aus Wasser durch Alkohol getrennt. Prismen aus Wasser + Alkohol. Zersetzt sich bei 128° unter Gasentwicklung. $[\alpha]_D = +20,24°$ ($c = 5$ in Wasser).

d-Gluconsäurecinchoninsalz. [8]) In kaltem Alkohol fast unlöslich; schön krystallisierendes Produkt. Schmelzp. 187°.

l-Gluconsäure (Bd. II, S. 480).

Physiologische Eigenschaften: Setzt bei phlorrhizinierten Tieren die Glucosorie und die Acidose nicht herab [9]).

d-Mannonsäure (Bd. II, S. 483).

Physiologische Eigenschaften: Die bulgarische Mikrobe ist in einer pepton- und calciumcarbonathaltigen Malzkeimabkochung gegenüber mannonsaurem Calcium bei 30—35° völlig indifferent [4]). Gegenwart von Glucose bzw. Lactose ist ohne Einfluß.

d-Altronsäure. [10])

Mol.-Gewicht: 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

```
      COOH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
      CH2 · OH
```

Darstellung: 50 g reine, krystallinische d-Ribose werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 10 g wasserfreier Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Nach 24 Stunden gibt die Flüssigkeit nur noch ganz schwach die Reaktion mit Orcin und Salzsäure. Dieses Gemisch wird mit Wasser verdünnt und mit 75 g Baryt gekocht, bis das Ammoniak vollständig ver-

[1]) Carl L. Alsberg, Journ. of Biol. Chemistry **9**, 1—7 [1911].
[2]) M. W. Beijerinck, Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **29**, 169—176 [1911].
[3]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214—312 [1907].
[4]) G. Bertrand u. R. Veillon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 330 [1911].
[5]) Paul Mayer, Zeitschr. f. klin. Med. **47**, 87 [1904].
[6]) Eduard Schott, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 35—37 [1911].
[7]) James Colquhoun Irvine, Robert Fraser Thomson u. Charles Scott Garrett, Journ. Chem. Soc. **103**, 238—249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1869.
[8]) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 803 [1890].
[9]) Julius Baer u. Léon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1—34 [1911].
[10]) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3142 [1910].

trieben ist, dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und die Blausäure weggekocht. Die heiße Lösung wird mit Bleicarbonat gesättigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, dann mit Calciumcarbonat gekocht und das Filtrat eingeengt, wobei das Calciumsalz erhalten wird. Ausbeute 43 g. Nach Entfernen des Calciums mittels Oxalsäure erhält man die freie Säure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup, der nicht krystallisiert. Er besteht zum größten Teil aus dem Lacton, was durch die optische Untersuchung festgestellt werden kann. Wird das Calciumsalz (0,5024 g) in Salzsäure (4,1 ccm 0,5 n-HCl) gelöst und 1 ccm Wasser zugesetzt (Gesamtgewicht 5,7167 g), so zeigt die Lösung 15 Minuten nach dem Auflösen im 1-dm-Rohr $[\alpha] = +0,88°$. Nach 2 Stunden ist $[\alpha] = +1,37°$, nach $3^1/_2$ Stunden: $+1,63°$ und nach 24 Stunden $2,17°$. Konstante Enddrehung $[\alpha] = +2,23°$. Für das salzfreie Lacton berechnet sich $[\alpha]_D^{30°} = +35,14°$. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam d-Altrose.

Derivate: Calciumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3^1/_2\ H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders in der Wärme. Beim Versetzen mit Kalkwasser fällt das basische Calciumsalz als Gallerte aus, die aber beim Erwärmen sich wieder löst und von Kohlensäure wieder zerlegt werden kann.

d-Allonsäure.[1])

Mol.-Gewicht: 196.
Zusammensetzung: 36,75% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

Darstellung: Die Mutterlaugen des Calcium-d-altronats (s. dort) werden mit überschüssiger Oxalsäure vom Calcium befreit, das Filtrat mit Bleiacetat gefällt, dann das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und auf dem Wasserbade zu Sirup eingedampft. Beim Abkühlen und Reiben beginnt die Krystallisation des Lactons der Allonsäure. Erhalten 11 g Lacton aus 50 g d-Ribose. Das rohe Lacton ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol rein und farblos.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton bildet zentimeterlange Prismen, die zum Boden des Gefäßes als harte Krusten aufwachsen. Sintert gegen 97°, schmilzt beim weiteren Erhitzen allmählich und bei 120° ist es zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Beim Abkühlen erstarrt es wieder. $[\alpha]_D^{20°} = -6,79°$ ($\pm$ 0,2°) in Wasser; 0,5565 g; Gesamtgewicht 6,1094; spez. Gewicht 1,034. Nach 24 Stunden ändert sich die Drehung nicht. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer [illegible] kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol. Die freie Säure konnte nicht dargestellt werden.

α-Oxymethyl-d-arabonsäure.[2])

Mol.-Gewicht: 196,10.
Zusammensetzung: 36,72% C, 6,17% H.

$$C_6H_{12}O_7.$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ OH-C-CH_2 \cdot OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Bildung: Aus d-Glucose und d-Fructose bei der Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd.

---

1) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3146 [1910].

2) H. A. Spoehr, Amer. Chem. Journ. **43**, 227—254 [1910]. — Ernest Anderson, Amer. Chem. Journ. **42**, 401—431 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 518.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton bildet einen dicken, viscösen Gummi. $[\alpha]_D = +72{,}5°$. Geht mit Salpetersäure in die dreibasische Säure

$$\begin{matrix} \mathrm{HOOC} \\ \mathrm{HOOC} \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}-COOH$$

über, aus der durch Kohlensäureabspaltung d-Trioxyglutarsäure entsteht.

Derivate: Brucinsalz. Durchscheinende Blätter aus $^1/_3$ des Gemisches Wasser und 3 Teilen Alkohol. Schmelzp. 167—170°; nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter vermindertem Druck 186—188°. Das wasserfreie Salz krystallisiert aus Alkohol in opaken Knötchen. $[\alpha]_D^{20} = -25{,}7°$.

Phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 212 bis 215°. Praktisch unlöslich in abs. Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{20} = -13{,}9°$.

Calciumsalz $(C_6H_{10}O_7)_2 \cdot Ca + 5\,H_2O$. Nadeln aus Wasser. Löslich in etwa 3 Teilen heißem und in 20 Teilen kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20} = -3{,}0°$.

α-Oxymethyl-d-lyxonsäure.[1])

Mol.-Gewicht: 196,10.
Zusammensetzung: 36,72% C, 6,17% H.

$$C_6H_{12}O_7.$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ OH-C-CH_2OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von d-Galaktose mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.

Derivate: Brucinsalz. Platten aus Alkohol. Schmelzp. 171—175°.

Chininsalz. Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 213°.

Phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6N_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 114°.

α-Oxymethyl-d-ribonsäure.[2])

Bildet sich wahrscheinlich bei der Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf Maltose.

Säuren der C_7-Reihe.

α-Glucoheptonsäure (Bd. II, S. 491).

Darstellung: Das Anlagerungsprodukt von Cyanwasserstoffsäure und d-Glucose wird mit Barytwasser gekocht, der von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt, das eventuell mit Blutkohle behandelte Filtrat unter verminderten Druck eingedampft, wobei die α-Glucoheptonsäure leicht in guter Ausbeute krystallisiert[3]).

Physiologische Eigenschaften: Bei Fütterungsversuchen an Kaninchen, Hund und Menschen hat sich kein Anhaltspunkt dafür ergeben, daß im Organismus neue Umwandlungsprodukte aus dem Glucoheptonsäurelacton entstehen. Verabfolgtes Lacton wird als Natriumsalz ausgeschieden. Die Ausbeute des aus Harn wiedergewonnenen Produktes war 2 g nach

---

[1]) H. A. Spoehr, Amer. Chem. Journ. **43**, 227—254 [1910]. — Ernest Anderson, Amer. Chem. Journ. **42**, 401—431 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 518.

[2]) W. Lee Lewis, Amer. Chem. Journ. **42**, 301—319 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 23.

[3]) Arthur Liebrecht, Frankfurt a. M. u. Georg Rosenfeld, Breslau, D. R. P. Kl. 120. Nr. 245 267 vom 25. April 1911 (1. April 1912).

Eingabe von 20 g [1]). Glucoheptonsäurelacton setzt die Glucosurie bei Diabetikern herab [2]). Hediosit ist α-Glucoheptonsäurelacton, ein für den Diabetiker unschätzlicher Süßstoff [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, wasserfreie, orthorhombische Prismen. Schmelzp. 156—157°. Wenig löslich in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$ in 10proz. wässeriger Lösung = —52,86° nach 4 Minuten, = —50,26° nach 24 Stunden, = —43,74° nach 20 Minuten langem Kochen der Lösung. Eine Umwandlung des Lactons in das Anhydrid erfolgt in sehr geringem Umfange bzw. gar nicht. 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 25° 45 g, bei 20° 39,5 g; 100 g der Lösung enthalten bei 25° 39,7 g Lacton. Mit den Metalloxyden bildet das Lacton amorphe Salze. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° oder bei längerer Einwirkung von verdünnten Säuren entstehen sehr geringe Mengen eines furfurolartigen Körpers [4]).

Derivate: Natriumsalz. Feine, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln [4]).

β-Glucoheptonsäure (Bd. II, S. 491).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie Nadeln. Schmelzp. 161—162°. Löslich in siedendem 90proz. Alkohol zu 20%; 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 25° 58,9 g, 100 g der Lösung 49,8 g Lacton. $[\alpha]_D^{23}$ in 10proz. wässeriger Lösung = —82,1° nach 3 Minuten, = —68,2° nach 6 Stunden, = —67,9° nach 24 Stunden, = —50,1° nach 20minutigem Kochen. Wahrscheinlich ist das feste Lacton ein Gemisch aus reinem Lacton und Anhydrid, welch letzteres leicht in Lacton übergeht. Die erste Erniedrigung des Drehungsvermögens dürfte auf den Übergang des Anhydrids in Lacton, die zweite auf eine Hydrolyse des Lactons zurückzuführen sein [4]).

Säuren der C_8-Reihe.

α, α-Glucooktonsäure (Bd. II, S. 495).

Derivate: α, α-Glucooktonsäurelacton $C_8H_{14}O_8 \cdot H_2O$. An der Luft rasch verwitternde Nadeln. Erweicht bei 135°, schmilzt bei 138°, wird erst bei 110° völlig wasserfrei und schmilzt dann bei 165—166°. Löst sich in 60 Teilen siedendem Methylalkohol. 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 20° 47,2 g wasserfreies Lacton. $[\alpha]_D^{22}$ in 10proz. wässeriger Lösung = +48,8° nach 4 Minuten, = +47,5° nach 24 Stunden, = +43,7° nach 20minutigem Kochen. Das Lacton geht in heißer wässeriger Lösung teilweise in das Anhydrid $C_{16}H_{30}O_{17}$ über [4]).

Bariumsalz. In Wasser schwer lösliche Blättchen.

α, β-Glucooktonsäure (Bd. II, S. 495).

Derivate: α, β-Glucooktonsäurelacton. Wasserfreie Prismen aus Wasser. Schmelzp. 195—197°. Löslich in kaltem Wasser zu 8,4%; $[\alpha]_D^{17}$ in 8proz. wässeriger Lösung = +24,1°, nach 30minutigem Kochen = +19,7°. Zeigt sonst keine Mutarotation [4]).

Säuren der C_9-Reihe.

α, α, α-Gluconononsäure (Bd. II, S. 495).

Derivate: α, α, α-Gluconononsäurelacton. Nahezu farbloser Sirup. $[\alpha]_D$ in 10proz. wässeriger Lösung = etwa + 40° 20 Minuten nach erfolgter Lösung. Infolge teilweiser Hydratation des Lactons sinkt das $[\alpha]_D$ allmählich auf +28°, und beim Kochen dieser Lösung steigt das Drehungsvermögen infolge teilweiser Rückbildung des Lactons wieder auf +30,5° [4]).

α, α, α-Gluconononsäurephenylhydrazid. [4]) Weiße Nadeln. Schmelzp. 248°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser zu etwa 13%.

α, α, α-Gluconononsäurebariumsalz. Nadeln; sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

---

1) Kohsi Ohta, Biochem. Zeitschr. **38**, 421—433 [1912].
2) S. Rabow, Chem.-Ztg. **36**, 189—190.
3) S. Rabow, Pharmaz. Ztg. **57**, 413, 434, 474, 522 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1844.
4) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289— 18 [1912].

α, α, β-Gluconononsäure (Bd. II, S. 495).

Derivate: ***α, α, β*-Gluconononsäurelacton.**[1]) Entsteht durch Zersetzung des Bariumsalzes, welches in der Mutterlauge der *α*, *α*, *α*-Verbindung bleibt, mit Schwefelsäure. Sirupös. Das Bariumsalz ist gummiartig.

***α, α, β*-Gluconononsäurephenylhydrazid.**[1]) Farblose Nadeln. Schmelzp. 212—213°. In kaltem Wasser leichter löslich als das *α*-Derivat.

Säuren der C_{10}Reihe.

$\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$-d-Glucodeconsäure.[2])

Mol.-Gewicht: 316,16.
Zusammensetzung: 37,94% C, 6,37% H.

$$C_{10}H_{20}O_{11}$$

```
         COOH
          |
         CH(OH)
          |
         CH(OH)
          |
         CH(OH)
          |
     H — C — OH
          |
     H — C — OH
          |
    OH — C — H
          |
     H — C — OH
          |
     H — C — OH
          |
         CH₂ · OH
```

Darstellung: Entsteht bei der Behandlung des Amids mit verdünnter Schwefelsäure neben d-Glucodeconsäureanhydrid. Das *α*-Glucodeconsäureanhydrid liefert bei der Hydrolyse ebenfalls d-Glucodeconsäure. Die spontane Krystallisation einer längere Zeit gekochten 5proz. Lösung des Anhydrids liefert stets das Lacton der Glucodeconsäure. Die Mutterlauge des *α*-Glucodeconsäureamids enthält *α*-Glucodeconsäure neben gewissen Mengen *β*-Glucodeconsäure.

Derivate: ***α, α, α, α*-Glucodeconsäurelacton** $C_{10}H_{12}O_{10} \cdot H_2O$. Nadeln. Schmelzp. 168°, wasserfrei Schmelzp. 214°. Wird rein erhalten durch Auflösen des Rohproduktes in kaltem Wasser, und Eindunsten der Lösung unter vermindertem Druck über Schwefelsäure[1]). 100 ccm der wässerigen Lösung enthalten bei 12° 5,8 g, bei 15° 6,6 g, bei 18° 7,3 g, 100 g der siedenden wässerigen Lösung 45 g wasserfreies Lacton. In Alkohol und in Methylalkohol ist das Lacton selbst in der Siedehitze fast unlöslich. $[\alpha]_D^{20}$ des wasserfreien Lactons nach 2 Minuten $= -40,4°$ (1,5 g gelöst in kaltem Wasser zu 25 ccm), nach 3 Stunden $= -41,0°$. Die wässerige Lösung des Lactons enthält nach längerem Kochen ein Gemisch von Lacton, freier Säure und Anhydrid[1]).

***α, α, α, α*-Glucodeconsäureanhydrid**[1]) $C_{20}H_{38}O_{21} = CH_2(OH)[CH \cdot (OH)]_8 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH(OH)]_8 \cdot CH_2OH$. Entsteht bei der Behandlung des *α*-Glucodeconsäureamids mit verdünnter Schwefelsäure neben *α*-Glucodeconsäurelacton. Die Trennung von letzteren geschieht durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Man erhitzt 4 g des rohen Lactons mit 2 g Wasser 12 Stunden im Rohr auf 100°. Ausbeute 50%. Nadeln. Schmelzp. 250°. Löslich in kaltem Wasser zu etwa 0,1%, nur langsam löslich in heißem Wasser. Gemische des Anhydrids und des Lactons in siedendem Wasser gehen teilweise ineinander über und liefern dann beim Erkalten ein Gemisch von wechselnder Zusammensetzung. In verdünnten Lösungen herrscht das Lacton vor, während längeres Kochen der konz. Lösung die Bildung des Anhydrids begünstigt.

---

[1]) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289—418 [1912].
[2]) L. H. Philippe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 986 [1910].

α-Glucodeconsäureamid $C_{10}H_{21}O_{10}N$. Läßt man Cyanwasserstoff in üblicher Weise auf rohe Gluconononose (ein Gemisch des Zuckers mit Natrium-Nononat) bei 25° einwirken, so scheidet sich nach einiger Zeit α-Glucodeconsäureamid ab. Kleine, weiße Krystallkörner. Schmelzp. gegen 250°. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung.

α-Glucodeconsäurephenylhydrazid $C_{16}H_{26}O_{10}N_2$. Rechtwinklige Blättchen. Schmelzp. 268°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Natriumsalz der α, α, α, α-Glucodeconsäure.[1]) Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Bariumsalz $(C_{10}H_{19}O_{11})_2Ba$. Rhombische Blättchen. Löslich in kaltem Wasser zu 0,3%, in siedendem Wasser zu 1,8%.

Zinksalz.[1]) Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Bleisalz. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

Cadmiumsalz. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Kupfersalz. Schöne Nadeln.

Strichninsalz[1]) $C_{10}H_{18}O_{10} \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2$. Wasserfreie, hexagonale Blättchen, aus 70proz. Alkohol. Schmelp. 197—200°. Löslich in siedendem 70proz. Alkohol zu 6%, leicht öslich in Wasser. Krystallisiert aus der wässerigen Lösung mit 5 Mol. Krystallwasser in Nadeln vom Schmelzp. 155—160°.

α, α, α, β-Glucodeconsäure.[2])

$C_{10}H_{20}O_{11}$.

Darstellung: Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen erhält man ein Gemisch des Lactonhydrats $C_{10}H_{18}O_{10} \cdot H_2O$ und Anhydrids $C_{20}H_{38}O_{21}$, welches durch siedenden 80proz. Alkohol getrennt werden kann. Das Lacton löst sich in dem heißen Alkohol und krystallisiert beim Erkalten der Lösung, während das Anhydrid in demselben unlöslich ist.

Derivate: Lacton $C_{10}H_{18}O_{10} \cdot H_2O$. Hemiedische Nadeln. Schmelzp. 135°, wasserfrei 193°. Löslich in Wasser von 15° zu etwa 12,4%, in siedendem Wasser zu 60%, $[\alpha]_D^{17} = -41° 4'$, nach 15 minutigem Kochen $= -35° 0'$ infolge teilweiser Hydrolyse. $[\alpha]_D^{17} = -33°$ (1 g Hydrat gelöst in Wasser zu 20 ccm) $= -34{,}9°$ berechnet für wasserfreies Lacton $= -28{,}0°$ nach 15 minutigem Kochen der Lösung. Zeigt kaum Multirotation[1]). Erhitzt man eine 20proz. wässerige Lösung von reinen α-Lacton mit Pyridin auf 140°, so tritt teilweise Umlagerung in β-Lacton ein. Eine Trennung der beiden Lactone führt man am besten mit Hilfe der Phenylhydrazide aus.

Anhydrid $C_{20}H_{38}O_{21}$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung gewöhnlich in mikroskopischen schwammigen Körnern ab, die in reinen, konz. Lösungen eine gallertartige, bläulichweiße Masse bilden. Kocht man diese optisch inaktive Körner mit starkem Alkohol, so gehen sie in feine Nadeln über. Schmelzp. 216—218°. Löslich in kaltem Wasser zu etwa 1%, $[\alpha]_D$ in 1,2proz. Lösung etwa $-10°$, nach 15 minutigem Kochen $= -20° 4'$. Lacton und Anhydrid gehen in heißen wässerigen Lösungen langsam ineinander über; in verdünnten Lösungen herrscht das Lacton, in konzentrierten das Anhydrid vor. Eine stark verdünnte wässerige, längere Zeit erhitzte Lösung des einen oder anderen Körpers liefert beim raschen Eindampfen ausschließlich Lacton.

Phenylhydrazid. Nadeln. Schmelzp. 246°. Ist in siedendem Wasser zu etwa 7% also 10 mal leichter als das Phenylhydrazid der α-Verbindung löslich.

Natriumsalz der α, α, α, β-Glucodeconsäure.[1]) Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser.

Bariumsalz $(C_{10}H_{19}O_{11})_2Ba$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser.

Cadmiumsalz. Krystallkörner. In Wasser leichter löslich als das Cadmiumsalz der α-Säure.

Strychninsalz[1]) $C_{10}H_{18}O_{10} \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot 6\,H_2O$. Nadeln aus 50proz. Alkohol. Schmelzp. 170—175°. Leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz 195—200°.

---

[1]) L. H. Philippe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **26**, 289—418 [1912].

[2]) L. H. Philippe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1366—1367 [1910].

Säuren der C_{11}-Reihe.

Vicianobionsäure.[1])

Mol.-Gewicht: 328,16.
Zusammensetzung: 43,32% C, 6,61% H.

$$C_{11}H_{20}O_{11}$$

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot (OH)]_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH.$$

Bildung: Entsteht bei der Oxydation der Vicianose mit Bromwasser in Gegenwart von Calciumcarbonat, wobei das Calciumsalz erhalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure entstehen d-Gluconsäure und l-Arabinose.

Säuren der C_{12}-Reihe.

Lactobionsäure (Bd. II, S. 496).

Physiologische Eigenschaften: Die bulgarische Mikrobe ist in einer pepton- und calciumcarbonathaltigen Malzkeimabkochung gegenüber lactobionsaurem Calcium bei 30—35° völlig indifferent. Ist aber gleichzeitig Lactose vorhanden, so übersteigt die gebildete Milchsäuremenge den Lactosegehalt. Die auf Kosten des lactobionsauren Calciums gebildete Milchsäure kann je nach den Versuchsbedingungen zwischen 23,6 und 71% der dem Salz entsprechenden Galaktosemenge betragen. Die Lactobionsäure liefert dabei 1 Mol. Galaktose, welche in Milchsäure übergeht, und Gluconsäure, welche unangegriffen bleibt[2]). Wird durch den Darmsaft von Helix pomatia gespalten[3]).

Maltobionsäure (Bd. II, S. 497).

Physiologische Eigenschaften: Die bulgarische Mikrobe ist in einer pepton- und calciumcarbonathaltigen Malzkeimabkochung gegenüber maltobionsaurem Calcium bei 30—35° völlig indifferent[2]). Durch macerierten Hundedünndarm wird sehr wenig hydrolysiert, wogegen der Saft der Weinbergsschnecke hydrolysierend wirkt[4]).

Cellobionsäure.[5])

Mol.-Gewicht: 358.
Zusammensetzung: 40,22% C, 6,19% H, 53,59% O.

$$C_{12}H_{22}O_{12}.$$

Entsteht bei der Oxydation von Cellobiose mit Brom. Nicht krystallisierbarer Sirup. Löslich in Wasser in jedem Verhältnis, unlöslich in Alkohol und in Eisessig. Reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse, wobei sie in Glucose und Gluconsäure gespalten wird. Wird durch Bleiessig nicht gefällt. Ihre Salze sind amorph, in Wasser sehr leicht löslich und werden aus ihren konzentrierten wässerigen Lösungen durch Alkohol sirupös gefällt.

---

[1]) Gabriel Bertrand u. G. Weisweiler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 884—886 [1910].
[2]) Gabriel Bertrand u. R. Veillon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 330 [1911].
[3]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 949—952 [1909].
[4]) H. Bierry u. J. Giaja, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 268—270 [1908].
[5]) Maquenne u. Goodvin, Bull. de la Soc. chim. [3] **31**, 854—859 [1904].

Glucosido-d-mannonsäure.[1])

Entsteht in großen Mengen bei der Einwirkung von **Fehlingscher** Lösung auf Maltose.

Säuren mit mehreren Kohlenstoffatomen.

1, 1-Diphenyl-2, 3, 4-trioxytetrahydrofuran-4-carbonsäure (Diphenylaldoerythrosecarbonsäure[2]) $C_{17}H_{16}O_6$

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\ \overline{\quad\quad -O- \quad\quad} \\ \quad\quad\quad\quad\ \ H \quad OH \\ \quad\quad\quad\quad\ \ | \quad\ \ | \\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-C-C-C-COOH \\ \quad\quad\quad\quad\ \ | \quad\ | \quad\ | \\ \quad\quad\quad\quad OH\ H\ \ OH \end{array}$$

Entsteht bei der Oxydation des Anhydro-1, 1-diphenyl-arabits mit Kaliumpermanganat in der Wärme. Derbe, kurze, zu Warzen gruppierte Nädelchen aus wässerigem Alkohol. Sintert bei 111°, schmilzt bei 117°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser. 0,13178 g in 26,7672 g abs. Alkohol, $[\alpha]_D^{14} = +199,5°$. **Silbersalz** zersetzlich. **Zinksalz** amorphe Fällung. Das **Calcium- und Bariumsalz** sind wasserlöslich. **Calciumsalz** kleine, weiße Nadeln.

Anhang.

Cellonsäurenitrat (Diglucosidohexonsäurelactonpentanitrat)[3]) $[2C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_{12}O_7 - 5H_2O](NO_3)_5$. Man behandelt Kollodiumwolle in Ätheralkohol mit 1,8 bzw. 2 Äquivalenten alkoholischem Kaliumhydroxyd. Es scheiden sich unter Rotbraunfärbung der Lauge sirupöse Alkalisalze aus, die sich in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoffmonoxyd und Hinterlassung eines weißen Rückstandes lösen. Aus letzteren erhält man durch Lösen in verdünntem wässerigen Alkali, Fällen mit verdünnter Säure und Trennung von Oxycellulose durch 96 proz. Alkohol Cellonsäurenitrat. Weißes Pulver, unlöslich in Äther, leicht löslich in verdünnten Alkalien. Mol.-Gewicht in siedendem Alkohol gefunden: 837,7 und 565,5. Mit Phenylhydrazin in Essigsäure im Wasserbade entsteht die Verbindung $C_{24}H_{33}O_{15}(NO_3)_5 \cdot (C_6H_5N_2H)_3$. Braune amorphe Substanz. Löslich in wässeriger Sodalösung und sehr verdünnter Natronlauge, aus der Lösung durch Säuren fällbar. Durch konz. Schwefelsäure wird zersetzt. **p-Bromphenylhydrazinverbindung** $C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_5 (C_6H_4BrN_2H)_3$. Ziegelrotes Pulver, löslich in verdünnter Sodalösung und in Natronlauge. Aus den Lösungen wird durch Säuren gefällt[3]). Die vermeintliche Tetranitrocellulose von Eder[4]) ist ein Cellonsäureester[5]).

Molekulares Gemisch von Glucosidohexonsäurelactontrinitrit und Glucosidodihexonsäurelactontrinitrit.[6]) Die nach Abtrennen der sirupösen Alkalilauge erhaltene alkoholische Mutterlauge der Verseifung von Kollodiumwolle (siehe Cellonsäurenitrat) enthält neben etwas Cellonsäurenitrat das Produkt. Orangegelbes, krystallinisches Pulver. Löst sich rasch und leicht mit gelbbrauner Farbe in abs. Alkohol, Äther und Aceton. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Natronlauge mit goldgelber Farbe. Diese Lösung reduziert stark Fehlingsche Lösung. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird nur bei Anwendung sehr verdünnter Löselauge Fällung erzielt. Konz. Schwefelsäure löst langsam; die Lösung zersetzt sich plötzlich explosionsartig unter starker Verkohlung. Mit alkoholischer Kalilauge entstehen in der alkoholischen Lösung rotbraune Salze[6]).

---

[1]) W. Lee Lewis, Amer. Chem. Journ. **42**, 301—319 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 22.
[2]) C. Paal u. Max Kinscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3552 [1911].
[3]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 254—256, 269—273 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 875.
[4]) Eder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 184 [1880].
[5]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 254—256 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 875.
[6]) E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 269—273 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 875.

Anhydrosäuren der Kohlenhydrate.

Anhydrogluconsäure.[1])

Mol.-Gewicht: 178,08.
Zusammensetzung: 40,43% C und 5,66% H.

$$C_6H_{10}O_6.$$

Es besteht einstweilen die Wahl zwischen folgenden 2 Strukturformeln[2]):

```
     COOH                         COOH
      |                            |
  H—C—OH                       H—C—OH
      |                            |
 OH—C—H                   ┌─── C—H
      |         oder       |       |
  H—C—OH                  |   H—C—OH
      |                    O       |
  H—C                     |   H—C—OH
      | >O                 |       |
   H₂C                     └─── CH₂
```

Darstellung: Eine Lösung von 3 g Anhydroglucose in 12 ccm Wasser wird nach Zusatz von 5 g Brom 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Verdünnen mit Wasser wird das überschüssige Brom durch Kochen verjagt, die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat 15 Minuten gekocht. Das Filtrat gibt beim Abkühlen 3 g lufttrocknes Calciumsalz. Wird das Salz in heißer wässeriger Lösung mit Oxalsäure zerlegt, das Filtrat durch 10 Minuten langes Kochen mit Bleicarbonat von Oxalsäure befreit und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Flüssigkeit rasch unter 10—15 mm Druck eingedampft, der sirupöse Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und wieder im Vakuumexsiccator schnell verdunstet, so bleibt ein krystallinischer Rückstand, woraus durch Umlösen aus wenig warmem Propylalkohol die freie Anhydrogluconsäure erhalten wird. Den Darstellern gelang später nicht mehr die Gewinnung der freien Säure, sondern nur des Lactons.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopisch, meist langgestreckte Blättchen. Schmelzp. 123—125° (korr.). Besitzt stark sauren Geschmack. Nach 14tägigem Stehen im Exsiccator geht es zum größten Teil in Lacton über.

Derivate: Calciumsalz der Anhydrogluconsäure. Das lufttrockne Salz besitzt die Zusammensetzung $(C_6H_9O_6)_2Ca + 4\ H_2O$. Der größere Teil des Wassers entweicht schon im Vakuumexsiccator, der Rest haftet hartnäckig. Trocknet man das Salz unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd, so zeigt es deutlich wahrnehmbare Veränderung. Feine Nädelchen.

Bariumsalz. Entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung des Lactons oder der Säure mit Bariumcarbonat, läßt sich durch Alkohol krystallinisch fällen.

Kupfersalz. Scheidet sich beim Eindunsten der Lösung in grünen Krystallen ab.

Lacton der Anhydrogluconsäure $C_6H_8O_5$. Mol.-Gewicht 160,06. Wird das Calciumsalz der Anhydroglucose zerlegt und die Lösung der freien Säure ohne besondere Vorsicht unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der sirupöse Rückstand mehrmals mit Alkohol abgedampft, so erstarrt die Masse krystallinisch. Aus viel Essigäther umgelöst fällt das Lacton in kleinen, würfelähnlichen Krystallen. Bei langsamer Krystallisation entstehen mehrere Millimeter große Formen, die dem Kochsalz recht ähnlich sind. Ausbeute sehr gut. Schmelzp. 115° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, zumal bei gelindem Erwärmen. Äußerst schwer löslich in Äther. Die frisch bereitete wässerige Lösung reagiert auf Lackmus fast neutral und ist auch so gut wie geschmacklos. Nach kurzer Zeit wird sie stark sauer, offenbar weil das Lacton in die Säure übergeht; wahrscheinlich stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lacton ein. 0,1214 g Substanz in Wasser gelöst. Gesamtgewicht 1,3220 g, spez. Gewicht 1,032; $[\alpha]_D^{20°} = +82{,}30°$; Endwert nach 7 Tagen $[\alpha]_D^{20°} = +66{,}48°$. Durch Kochen der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat läßt sich das Lacton rasch in das krystallisierte Calciumsalz der Anhydrogluconsäure zurückverwandeln.

Amid der Anhydrogluconsäure $C_6H_{11}O_5N$. Mol.-Gewicht 177,10. Man sättigt die Lösung des Lactons in der 12fachen Menge abs. Alkohol unter mäßiger Kühlung mit Ammoniak-

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2071 [1912].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].

gas, wobei bald die Krystallisation des Amids beginnt. Ausbeute fast quantitativ. Farblose, vielfach sternförmig vereinigte Nädelchen aus trocknem, heißem Methylalkohol. Im Capillarrohr erhitzt färbt es sich erst gelb und schmilzt nicht ganz konstant gegen 149° (korr.) unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser; die Lösung ist geschmacklos und reagiert auf Lackmus fast neutral. Recht schwer löslich in kaltem Äthylalkohol, ebenso in anderen neutralen organischen Solvenzien. In einer 10proz. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure löst es sich klar, erwärmt man aber, so beginnt sehr rasch die Krystallisation von Platinsalmiak. Das Amid wird ebenso leicht durch Alkalien gespalten. Auch in wässeriger Lösung erfolgt langsam die Verseifung, worauf offenbar die starke Abnahme des Drehungsvermögens beruht. 0,1207 g in Wasser gelöst. Gesamtgewicht 1,3208 g, spez. Gewicht 1,033; $[\alpha]_D^{20} = +77,75°$, nach 7 Tagen $[\alpha]_D^{20} = +52,84°$.

Zweibasische Säuren.

Säuren der C_4-Reihe.

d-1, 3-Dioxybuttersäure.[1]

Mol.-Gewicht: 120,64.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$C_4H_8O_4$

```
      COOH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — H
       |
      CH2(OH)
```

Bildung: Entsteht aus d, l-1, 3-Dioxybuttersäure bei der Spaltung durch das Chinin- bzw. Brucinsalz.

Derivate: Chininsalz. Schmelzp. 150°. $[\alpha]_D^{20} = -110°$ in 4proz. wässeriger Lösung.

Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_4H_8O_4 + 4\ H_2O$. Quadratische Tafeln aus Wasser. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 188° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = -20,58°$ (1,1720 g wasserfreies Salz in 28,2293 g Wasser).

d-1-Oxybutyrolacton

```
       OH  H
       |   |
  OC — C — C — CH2
  |    |   |    |
  |    H   H    |
  |_____________O
```

gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21) d-Äpfelsäure.

Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20°} = +8,29°$ in Wasser ($p = 3,613$).

l-1, 3-Dioxybuttersäure.[1]

Mol.-Gewicht: 120,64.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$C_4H_8O_4$

```
       COOH
        |
  OH — C — H
        |
   H — C — H
        |
       CH2(OH)
```

Bildung: Entsteht bei der Spaltung von d, l-1, 3-Dioxybuttersäure durch das Chinin- oder Brucinsalz.

---

[1] J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 38—40 [1910].

Derivate: Brucinsalz. Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 188°. $[\alpha]_D^{20} = -34,13°$ in Wasser (1,0535 g Salz und 25,2821 g Wasser).

l-1-Oxybutyrolacton.

Phenylhydrazid. Ölig.

d, l-1, 3-Dioxybuttersäure.[1])

Mol.-Gewicht: 120,06.

Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$$C_4H_8O_4.$$

Bildung: Entsteht bei der Behandlung von l-Arabinose, l-Xylose und Glykolaldehyd mit 8fach normaler Natronlauge nach 7—8stündigem Kochen.

Derivate: Brucinsalz. Vierseitige Prismen aus abs. Alkohol. Schmelzp. etwa 188° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20°} = -27,23°$ in Wasser ($p = 4$). Läßt sich in die optisch aktiven Komponenten spalten.

Chininsalz. Schmelzp. 150°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

d, l-1, 3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid $C_{10}H_{14}O_3N_2$. Weiße Nadeln aus Essigäther. Schmelzp. 130—131°.

d, l-1-Oxybutyrolacton. Ein Gemisch von 50 g 1, 3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid, 200 g Wasser und 80 g krystallisiertem Bariumhydroxyd wird 7 Stunden lang in einem bei 100° gehaltenen Bade erhitzt. Das abgespaltene Phenylhydrazin wird mit Äther entfernt, das Barium mit Schwefelsäure ausgefällt und eingeengt. Gelbliches, in der Kälte sehr bewegliches, süßriechendes Öl, das sich leicht in 20 Teilen kalten Äthers auflöst. Wird durch Überführung in das Brucinsalz und darauffolgendes Umkrystallisieren farblos gewonnen. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21) d, l-Äpfelsäure.

Calcium-, Zink- bzw. Kaliumsalz sind äußerst leicht lösliche gummiartige Salze, welche sich erst bei Zusatz von Alkohol nach längerem Reiben in krystallisierte Pulver umwandeln.

Säuren der C_5-Reihe.

l-Trioxyglutarsäure (Bd. II, S. 499).

Physiologische Eigenschaften: Setzt bei phlorrhizinierten Tieren die Glucosurie und die Acidose herab[2]).

Ribotrioxyglutarsäure (Bd. II, S. 500).

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von Epirhodeose bei 50—55° mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,2)[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das aus Epirhodeose erhaltene Produkt (Lacton) zeigt den Schmelzp. 184—185° und dreht in 4,8 proz. wässeriger Lösung $[\alpha]_D = +12°$, als die Lösung zum Sieden gebracht wird geht die Drehung auf $[\alpha]_D = +2,5°$ herunter. Die Drehung kann entweder davon herrühren, daß dem Produkt eine kleine Menge eines optisch aktiven Nebenproduktes der Oxydation beigemengt ist, oder ist die Drehung für das Lacton selbst charakteristisch. Allerdings ist das Lacton ein vollkommen symmetrisches Gebilde[3]).

Xylotrioxyglutarsäure (Bd. II, S. 500).

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von Isorhodeose mit Salpetersäure[4]).

Physiologische Eigenschaften: Setzt bei phlorrhizinierten Tieren die Glucosurie und die Acidose herab[2]).

Derivate: Bariumsalz $C_5H_6O_7Ba + H_2O$. Enthält 41,20% Ba.

---

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 33 [1910].
[2]) Julius Baer u. Léon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1—34 [1911].
[3]) E. Votoček u. C. Krauz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 362—365 [1911].
[4]) E. Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 819—824 [1911].

d-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure.[1])

Mol.-Gewicht: 150,08.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$C_5H_{10}O_5$.

```
      COOH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — H
       |
  H — C — OH
       |
      CH2(OH)
```

Bildung und Darstellung: Entsteht bei der Behandlung von l-Xylose mit 8fach-Normalnatronlauge neben d, l-1, 3-Dioxybuttersäure und l-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure. Die Trennung von der letzteren Säure gelingt nur schwierig, weil ihre Chinin- bzw. Brucinsalze Mischkrystalle bilden.

Derivate: d-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2$. Nadeln aus Alkohol + Essigäther. Schmelzp. 150°. $[\alpha]_D^{20} = +9,38°$ in Wasser ($p = 4$).

d-Erythro-1, 4-dioxyvalerolacton. Liefert bei der Oxydation Meso-1, 3-Dioxyglutarsäure.

l-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure.[2])

Mol.-Gewicht: 150,08.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$C_5H_{10}O_5$.

```
       COOH
        |
  OH — C — H
        |
   H — C — H
        |
  OH — C — H
        |
       CH2(OH)
```

Bildung: Entsteht bei der Behandlung von l-Arabinose mit 8fach-Normalnatronlauge durch 7—8stündiges Kochen.

Derivate: Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$ etwa $= -20°$.

Lacton. Die Reinigung des Präparates ist sehr umständlich. $[\alpha]_D^{20} = -45°$ bis $-55°$.

l-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2$. Aus dem Lacton mit Phenylhydrazin. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 150°. $[\alpha]_D^{20} = -8,93°$ in Wasser ($p = 4$).

d-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure.[3])

Mol.-Gewicht: 150,08.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$C_5H_{10}O_5$.

```
       COOH
        |
   H — C — OH
        |
   H — C — H
        |
  OH — C — H
        |
       CH2OH
```

Bildung: Entsteht bei der Behandlung von l-Arabinose mit 8fach-Normalnatronlauge bei 7—8stündigem Kochen.

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 45 [1910].
[2]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 25 [1910].
[3]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 17 [1910].

Derivate: Natriumsalz. Gummiartig. $[\alpha]_D^{20} = +23{,}76°$ (0,9028 g in Wasser zu 21,570 g gelöst).

Chininsalz. Nadeln aus abs. Alkohol. Schmelzp. 172°. $[\alpha]_D^{20} = -103{,}3°$ in Wasser ($p = 4{,}002$).

Brucinsalz. Derbe, krystallinische Krusten oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 160°. $[\alpha]_D^{20} = -18{,}77$ in Wasser ($p = 4$).

Lacton

```
        OH H   H
        |  |   |
   CO — C — C — C — CH2OH
   |    |   |   |
   |    H   H   |
   |____________O
```

25 g Chininsalz der d-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure geben bei der Behandlung mit 12 g Bariumhydroxyd 6,9 g Lacton (alkoholischer Auszug auf 95° unter 25 mm Druck erhitzt). $[\alpha]_D = -36{,}5°$. Ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20} = -40{,}37°$. Farbloses, selbst in der Kälte bewegliches Öl, welches sich beim Erhitzen in 100 Teilen Äther größtenteils auflöst. Der ungelöst bleibende Teil, etwa 10%, ist vielleicht ein polymeres Anhydrid. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht d-1, 3-Dioxyglutarsäure.

d-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}N_2O_4$. Voluminöse, schneeweiße Nadeln aus heißem Essigäther. Schmelzp. 110°. $[\alpha]_D^{20} = +26{,}36°$ in Wasser ($p = 4$).

l-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure. [1])

Mol.-Gewicht: 150,08.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$$C_5H_{10}O_5.$$

```
          COOH
          |
   OH — C — H
          |
    H — C — H
          |
    H — C — OH
          |
          CH2OH
```

Bildung und Darstellung: Entsteht bei der Einwirkung von 8fach-Normalnatronlauge auf l-Xylose neben d,l-1, 3-Dioxybuttersäure und d-Erythro-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure. Die Trennung von letzterer Säure bietet Schwierigkeiten, weil die Chinin- und Brucinsalze der beiden Säuren Mischkrystalle liefern.

Derivate: l-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2$. Weiße Nadeln aus Essigäther. Schmelzp. 110—112°. $[\alpha]_D^{20} = -25{,}43°$ in Wasser ($p = 4$).

d, l-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäure. [1])

Mol.-Gewicht: 150,08.
Zusammensetzung: 39,98% C, 6,72% H.

$$C_5H_{10}O_5.$$

Bildung: Entsteht aus äquimolekularen Mengen der Komponenten.

Derivate: d, l-Threo-1, 3, 4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid. Nadeln aus Alkohol + Essigäther. Schmelzp. 128—130°.

---

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 50—56 [1910].

d-1, 3-Dioxyglutarsäure.[1])

Mol.-Gewicht: 164,06.
Zusammensetzung: 36,57% C, 4,95% H.

$$C_5H_8O_6$$

```
      COOH
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      COOH
```

Bildung: Entsteht bei der Oxydation des d-Threo-1, 4-dioxyvalerolactons mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21) 48 Stunden bei 60—64°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle aus Äther. Schmelzp. 135°, unter Wasserverlust und Bildung der Lactonsäure, die bei dieser Temperatur flüssig bleibt. $[\alpha]_D^{20} = -2,614°$ in Wasser ($p = 4$).

Derivate: Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20} = +22,25°$ in Wasser ($p = 4$).

Meso-1, 3-Dioxyglutarsäure.[2])

Mol.-Gewicht: 164,06.
Zusammensetzung: 36,57% C, 4,95% H.

```
      COOH
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      COOH
```

Bildung: Entsteht bei der Oxydation des rohen d-Erythro-1, 4-dioxyvalerolactons mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln. Schmelzp. 120—130° unter Wasserverlust. Erstarrt dann wieder und schmilzt ein zweites Mal bei 170°.

Säuren der C_6-Reihe.

Schleimsäure (Bd. II, S. 506).

Physiologische Eigenschaften: Selbst nach Verfütterung großer Dosen von Schleimsäure an Hunden trat nur eine geringe Steigerung der Oxalsäureausscheidung auf; die Steigerung war nicht entfernt so groß, wie man erwarten müßte, wenn Schleimsäure als ein Vorprodukt der Oxalsäure aufzufassen wäre. Ein Teil der verfütterten Schleimsäure wurde unverändert im Harn wieder ausgeschieden[3]). Hunde und Kaninchen, welchen man Galaktose und Lactose verfütterte, schieden keine Schleimsäure im Harn aus[3]). Schleimsäure setzt bei phlorrhizinierten Tieren die Glucosurie und die Acidose nicht herab und erweist sich giftig[4]). Schleimsäure gibt unter Bedingungen in der isolierten Hundeleber Veranlassung zur vermehrten Bildung von Acetessigsäure[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fenton und Jones[6]) fanden, daß Schleimsäure bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisen Produkte liefert,

---

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 22 [1910].
[2]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 48 [1910].
[3]) William C. Rose, Journ. of Biol. Chemistry **10**, 123—138 [1911].
[4]) Julius Baer u. Léon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1—34 [1911].
[5]) Joseph Wirth, Biochem. Zeitschr. **33**, 49—55 [1911].
[6]) Fenton u. Jones, Journ. Chem. Soc. **77**, 76 [1899].

die mit Natronlauge tief rotviolett gefärbt werden und mit Phenylhydrazin Niederschläge geben. Bei der Oxydation entstehen nach Ferraboschi[1]) mindestens 2 Produkte, da eine krystallisierte Säure der Zusammensetzung einer Dioxyschleimsäure isoliert werden konnte, die die Reaktion mit Ferrichlorid nicht gibt. Die beiden mit Phenylhydrazin erhaltenen Derivate sind 2 isomere Dihydrazone, die sich wahrscheinlich nur durch die Konfiguration unterscheiden. Da das erhaltene Dihydrazon bei einer Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_5N_4$ sich Basen gegenüber wie eine zweibasische Säure verhält, so dürfte es ein Lacton des Dihydrazons der α, α'-Dioxyschleimsäure sein; als möglicherweise noch in Betracht kommendes Pyrazolonderivat könnte das Dihydrazon nur eine einbasische Säure sein[1]).

d-Zuckersäure (Bd. II, S. 510).

Vorkommen: In dem Milchsaft von Ficus elastica ist d-Zuckersäure als Magnesiumsalz enthalten[2]).

Physiologische Eigenschaften: Zuckersäure setzt bei phlorrhizinierten Tieren die Glucosurie und die Acidose herab[3]). Wird nach Eingabe an Kaninchen nicht restlos verbrannt, sondern zum Teil als solche ausgeschieden[4]). Vermag keinen hemmenden Einfluß auf die Acetessigsäurebildung aus Isovaleriansäure bzw. Capronsäure in der durchbluteten Leber auszuüben. Zuckersäure gibt in der isolierten Hundeleber Veranlassung zur vermehrten Bildung von Acetessigsäure[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd siehe bei Schleimsäure. Das aus Zuckersäure erhaltene Dihydrazon ist eine orangegelbe, mikrokrystallinische Substanz (Schmelzp. 242—244° unter Zersetzung), die einen Ester, orangefarbige Nadeln, Schmelzp. 164—165°, liefert[1]).

d-Taloschleimsäure (Bd. II, S. 513).

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von d-Altronsäurelacton mit Salpetersäure (1,15) auf dem Wasserbade[6]).

α-d-Glucometasaccharin (α-d-Dextrometasaccharin).[7])

Mol.-Gewicht: 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

$C_6H_{10}O_5$

```
OC————————|                COOH
 |        |                 |
H—C—OH    |              H—C—OH
 |        O                 |
H—C—H     |              H—C—H
 |        |                 |
H—C———————|              H—C—OH
 |                          |
H—C—OH                   H—C—OH
 |                          |
CH2(OH)                  CH2(OH)
```

α-d-Glucometasaccharinsäure

Bildung: Entsteht bei der Behandlung von d-Glucose mit 8fach-Normalnatronlauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwere, meßbare, durchsichtige Tafeln aus Essigäther. Schmelzp. 104°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +25,28$ (0,8734 g in 21,0018 g Wasser).

---

1) Frederic Ferraboschi, Journ. Chem. Soc. **95**, 1248 [1909].
2) K. Gorter, Recueil des traveaux chim. des Pays-Bas **31**, 281—286 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 310.
3) Julius Baer u. Léon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1—34 [1911].
4) Eduard Schott, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 35—37 [1911].
5) Joseph Wirth, Biochem. Zeitschr. **33**, 49—55 [1911].
6) P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3145 [1910].
7) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 97—99 [1910].

Derivate: α-d-**Glucometasaccharinsäure-Brucinsalz.** Flache, voluminöse, weiche, derbe Nadeln aus 95 proz. Alkohol. Schmelzp. 145—150°. $[\alpha]_D^{20} = -23,14°$ (1,0068 g in 24,1773 g Wasser). Ist bedeutend leichter löslich als das entsprechende Salz der β-Säure, und scheidet sich aus alkoholischer Lösung nur sehr langsam und unvollständig wieder ab. Krystallisiert auch in durchsichtigen, gekrümmten Tafeln und bildet mit dem Brucinsalz der β-Säure sehr beständige Mischkrystalle.

Strychninsalz. Voluminöses, weißes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 145—147°. $[\alpha]_D^{20} = -19,5°$ (0,6622 g in 15,859 g Wasser).

Chininsalz. Weiße, voluminöse, zusammengruppierte Nadeln. Schmelzp. 135—140°. $[\alpha]_D^{20} = -100,9°$ (0,9457 g in 22,6404 g Wasser).

Phenylhydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Durchsichtige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 100 bis 103°. $[\alpha]_D^{20} = 0°$.

β-d-Glucometasaccharin (β-d-Dextrometasaccharin).[1]

Mol.-Gewicht: 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

$C_6H_{10}O_5$

```
O=C———————             COOH
  |      |              |
OH—C—H   |          OH—C—H
  |      O              |
 H—C—H   |           H—C—H
  |      |              |
 H—C—————            H—C—OH
  |                     |
 H—C—OH              H—C—OH
  |                     |
  CH2OH                CH2(OH)
```

β-d-Glucometasaccharinsäure

Bildung: Entsteht bei der Behandlung von d-Glucose mit 8fach Normalnatronlauge. Mit n-Barytwasser[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwere, meßbare, durchsichtige Tafeln aus Essigäther. Schmelzp. 92°. Löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol auf, ist aber schwerer löslich in heißem Essigäther als die α-Verbindung. $[\alpha]_D^{20} = +8,2°$ (0,9973 g in 24,0323 g Wasser). $[\alpha]_D^{20} = -12,53°$ in Wasser ($p = 3,79$)[2]). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21) entsteht β-d-Glucometasaccharonsäurelacton.

Derivate: Calciumsalz der β-d-Glucometasaccharinsäure $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$. Schwere, wasserfreie Nadeln aus 5 Teilen heißen Wassers. $[\alpha]_D^{20} = -23,25°$ (1,0233 g in 25,2461 g Wasser).

Brucinsalz. Krystallisiert langsam aus 6 Teilen 97 proz. Alkohols in wasserhellen, langen rechtwinkligen Tafeln, oder rasch in voluminösen, derben Nadeln, die sich zu Klumpen vereinigen. Schmilzt gegen 130° und zersetzt sich erst rasch gegen 150°. $[\alpha]_D^{20} = -33,14°$ (1,1466 g in 27,5162 g Wasser).

Strychninsalz. Das aus 1 g Lacton dargestellte Salz krystallisiert aus 40 ccm 92 proz. Alkohol in schweren, derben Krusten, die sich gegen 180—190° unter Abscheidung von Strychnin zersetzen. Löst sich in kochenden abs. Alkohol nur in Spuren. $[\alpha]_D^{20} = -30,79°$ (1,1825 g in 28,3887 g Wasser).

Chininsalz. Beim Auflösen von 7 g des Salzes in 20 ccm heißem Alkohol scheidet sich beim Erkalten in derben, aus Nadeln bestehenden Krusten. Schmelzp. 150—155°. $[\alpha]_D^{20} = -113,6°$ (0,8250 g in 19,8195 g Wasser).

β-d-Glucometasaccharinsäurephenylhydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Scheidet sich nach kurzem Stehenlassen einer homogenen Lösung von gleichen Teilen Lacton, Phenylhydrazin und Alkohol. Krystallisiert beim Auflösen von 5 g in 30 ccm heißem Alkohol in derben, schweren Krystallen. Schmelzp. 124—126°. $[\alpha]_D^{20} = -30,7°$ (1,0967 g in 25,9077 g Wasser)[2]). Schmelzp. 125—130°. $[\alpha]_D^{20} = -29,44°$ in Wasser ($p = 3,9$)[2]).

---

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 95—97 [1910].
[2]) Fred. W. Upson, Amer. Chem. Journ. **45**, 458—479 [1911].

α-d-Galaktometasaccharin[1]); α-Metasaccharin.[2])

Mol.-Gewicht: 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

$$C_6H_{10}O_5.$$

```
|———C:O                         COOH
|                                |
|  H—C—OH                     H—C—OH
O    |                           |
|  H—C—H                      H—C—H
|    |                           |
|———C—H                      OH—C—H
     |                           |
  H—C—OH                      H—C—OH
     |                           |
    CH2OH                       CH2OH
```

α-d-Galaktometasaccharinsäure

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von 8fach-Normalnatronlauge auf d-Galaktose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus 10 Teilen heißen Alkohols in derben tafelartigen Krystallen. Schmelzp. 144°. $[\alpha]_D^{20} = -45,3$ (1,0582 in 25,4249 g Wasser). $[\alpha]_D^{20} = -42,6°$ in Wasser ($p = 4,36$)[3]). Beim Erhitzen auf 205—210° geht in β-d-Galaktometasaccharin über. Nebenbei entstehen geringe Mengen der Verbindung:

```
                   H  OH
                   |  |
HOOC—CH=CH—C—C—CH2(OH).
                   |  |
                  OH  H
```

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht α-d-Galaktometasaccharonsäure.

Derivate: α-d-Galaktometasaccharinsäurephenylhydrazid.[4]) Krystallisiert aus Alkohol bzw. Essigäther in durchsichtigen, flachen Nadeln. Schmelzp. 113—115°. Kiliani und Eisenlohr[5]) geben den Schmelzp. 148° an. $[\alpha]_D^{20} = +34,38$ (0,4485 g in 10,7678 g Wasser)[1]); $[\alpha]_D^{20} = +36,6°$ in Wasser ($p = 4,024$)[3]).

α-d-Galaktometasaccharinsäure-Brucinsalz.[6]) Durchsichtige Tafeln aus 98 proz. Alkohol. Schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei 150° rasch unter Gasentwicklung. $[\alpha]_D^{20} = -12,74°$ (0,8650 g in 20,7713 g Wasser). Eignet sich nicht zu Trennungen, da es sich aus alkoholischen Lösungen bei Gegenwart von anderen Salzen überhaupt nicht abscheidet. Bildet sehr beständige Mischkrystalle mit den entsprechenden β-d-galaktometasaccharinsauren Salzen.

Chininsalz.[6])[7]). Scheidet sich beim Lösen von 2 g des Salzes in 6 ccm 97 proz. Alkohol in derben Krystallnadeln. Schmelzp. 144°. $[\alpha]_D^{20} = -90,46$ (1,1865 g in 28,4631 g Wasser).

Strychninsalz.[6]) Krystallisiert besonders schön beim Lösen von 3,1 g Salz in 3 ccm Wasser und darauffolgendem Zusatz von 20 ccm Alkohol. Schwere, durchsichtige, flache Nadeln. Zersetzt sich unter teilweiser Verflüssigung und sofortiger Abscheidung von Strychnin zwischen 185—195°. Selbst in viel kochendem abs. Alkohol nur spurenweise löslich. $[\alpha]_D^{20} = -8,41°$ (1,3843 g in 33,2319 g Wasser).

Bariumsalz.[6]) $[\alpha]_D^{20} = +27,4°$ (1,5190 g in Wasser, Gesamtgewicht 43,9306 g).

---

1) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 72 [1910].
2) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2625 [1883]; **18**, 642, 1555 [1885]; **26**, 1649 [1893]; **35**, 3528 [1902]; **38**, 2667 [1905].
3) Fred. W. Upson, Amer. Chem. Journ. **45**, 458—479 [1911].
4) Kiliani u. Sanda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1653 [1893].
5) Kiliani u. Eisenlohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2608 [1909].
6) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 72 [1910].
7) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1202 [1904].

β-d-Galaktometasaccharin[1]; Parasaccharin.[2]

Der Name Parasaccharin ist irrtümlich[1]).
Mol.-Gewicht: 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

$C_6H_{10}O_5$.

```
 ┌──────── C=O                          COOH
 │         |                             |
 │   OH—C—H                        OH—C—H
 O         |                             |
 │    H—C—H                         H—C—H
 │         |                             |
 └──────── C—H                     OH—C—H
           |                             |
      H—C—OH                        H—C—OH
           |                             |
         CH2(OH)                       CH2(OH)
                          β-d-Galaktometasaccharinsäure
```

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von 8fach-Normalnatronlauge auf d-Galaktose. Bildet sich beim Erhitzen von α-d-Galaktometasaccharin auf 205—210°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwer, zwischen 55—60° schmelzende Krystalle. $[\alpha]_D = -62,96°$ (0,6250 g in 15,0477 g Wasser)[1]). $[\alpha]_D^{20} = -49,67°$ in Wasser ($p = 3,98$)[3]).

Derivate: Bariumsalz der β-d-Galaktometasaccharinsäure $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4 H_2O$. $[\alpha]_D^{20} = -1,27°$ (0,9653 wasserfreie Substanz in 23,4388 g Wasser).

Natriumsalz $C_6H_{11}O_6Na$. $[\alpha]_D^{20} = -3,83°$ (0,8170 g in 20,4250 g Wasser).

Brucinsalz. Ist für Trennungszwecke das weitaus am besten charakterisierte Derivat. Scheidet sich immer rasch aus Gemischen saccharinsaurer Salze beim Auflösen in 5 Teile heißem 90—95 proz. Alkohol in derben Nadeln vom Zersetzungspunkt 130—137° ab. Da es aber bei Gegenwart von α-metasaccharinsauren Salze sehr beständige Mischkrystalle bildet, so ist es ratsam, zunächst dieses Saccharin möglichst vollständig zu entfernen. Kiliani und Eisenlohr[4]) geben den Schmelzp. 137° an und glauben, daß das Salz noch 1 Mol. Krystallwasser enthält, welches aber erst beim Schmelzpunkte zu vertreiben ist. Nach Nef ist das Salz wasserfrei. $[\alpha]_D^{20} = -27°$ (Kiliani). $[\alpha]_D^{20} = -25,22$ bis $-25,6°$ (Nef).

Strychninsalz. Durchsichtige, voluminöse Nadeln. Schmilzt unter Abscheidung von Strychnin zwischen 125 und 130°. $[\alpha]_D^{20} = -23,48°$ (0,9136 g in 21,9049 g Wasser)[1]). $[\alpha]_D^{20} = -22,95°$ in Wasser ($p = 4,03$)[3]).

Chininsalz. Krystallisiert nach Kiliani in Drussen vom Schmelzp. 134°. Nach Nef krystallisiert beim Auflösen von 2 g Salz in 3 ccm abs. Alkohol nach einigem Stehen in seidenartigen Nadeln. Schmelzp. 142°. $[\alpha]_D^{20} = -104,1$ (0,8409 g Substanz in 20,1580 g Wasser).

β-d-Galaktometasaccharinsäurephenylhydrazid. Ist außerordentlich zersetzlich, kann deshalb nicht unverändert aufbewahrt und nur mit großen Verlusten aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzp. zwischen 85 und 90°. $[\alpha]_D^{20} = -1,92°$ (0,5898 g in 14,190 g Wasser).

α-d-Glucometasaccharonsäure (α-d-Dextrometasaccharonsäure).[5]

Mol.-Gewicht: 194,08.
Zusammensetzung: 37,10% C, 5,19% H.

$C_6H_{10}O_7$

```
      COOH
       |
  H—C—OH
       |
  H—C—H
       |
  H—C—OH
       |
  H—C—OH
       |
      COOH
```

1) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 75 [1910].
2) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1653 [1893]; **37**, 1198 [1904].
3) Fred. W. Upson, Amer. Chem. Journ. **45**, 458—479 [1911].
4) Kiliani u. Eisenlohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2609 [1909].
5) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 104 [1910].

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von α-d-Glucometasaccharin mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21) bei 60°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton konnte noch nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Kochsalz in der Wärme entsteht 3-Oxymuconsäurelacton.

Derivate: Calciumsalz $CaC_6H_8O_7 + H_2O$. Tafeln aus Wasser.

Natriumsalz $Na_2C_6H_8O_7$. $[\alpha]_D^{20} = -3,97°$ in Wasser ($p = 3,623$).

β-d-Glucometasaccharonsäurelacton (β-d-Dextrometasaccharonsäurelacton).[1]

Mol.-Gewicht: 176,06.

Zusammensetzung: 40,90% C, 4,58% H.

$C_6H_8O_6$.

```
   OC— ———
    |     |
OH—C—H    |
    |     O
 H—C—H    |
    |     |
 H—C——————
    |
 H—C—OH
    |
   COOH
```

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von β-d-Glucometasaccharin mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21) bei 60°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwere, meßbare, schwach gelbliche Prismen aus Aceton + Essigäther. Schmelzp. 165°. $[\alpha]_D^{20°} = -4,73°$ (0,6081 g in 14,7025 g Wasser). Mit Essigsäureanhydrid und Kochsalz erwärmt entsteht 3-Oxymuconsäurelacton.

Derivate: Natriumsalz der β-d-Glucometasaccharonsäure $C_6H_8O_7Na_2$. Gummiartig. $[\alpha]_D^{20} = -35,22°$ (0,8224 g in Wasser; Gesamtgewicht 21,2915 g).

α-d-Galaktometasaccharonsäure.[2][3]

Mol.Gewicht: 194,08.

Zusammensetzung: 37,10% C, 5,19% H.

$C_6H_{10}O_7$.

```
   COOH
    |
 H—C—OH
    |
 H—C—H
    |
OH—C—H
    |
 H—C—OH
    |
   COOH
```

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von α-d-Galaktometasaccharin mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durchsichtige Tafeln aus heißem Wasser. Schmelzp. 155°. $[\alpha]_D^{20} = +22,25°$ (0,8828 g Substanz in 21,1852 g Wasser). Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Kochsalz entsteht 3-Oxymuconsäuremonolacton:

```
CO · CH : CH · C : CH · COOH.
|——————O——————
```

Derivate: Natriumsalz $C_6H_8O_7Na_2$. $[\alpha]_D^{20} = +19,11°$ (1,083 g in 27,1525 g Wasser).

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u Pharmazie **376**, 100 [1910].
[2]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 83 [1910].
[3]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1556 [1885]; **42**, 2605 [1909].

β-d-Galaktometasaccharonsäure.[1])

[Von Kiliani[2]) als Parasaccharonsäure beschrieben.]

Mol.-Gewicht: 194,08.
Zusammensetzung: 37,10% C, 5,19% H.

$C_6H_{10}O_7$.

```
        COOH
         |
   OH—C—H
         |
    H—C—H
         |
   OH—C—H
         |
    H—C—OH
         |
        COOH
```

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von β-d-Galaktometasaccharin mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,21).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Existiert nicht in freiem Zustande, nur als Monolacton. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Kochsalz 3-Oxymuconsäuremonolacton CO · CH : CH · C : CH · COOH.
——O——

Derivate: Monolacton $C_6H_8O_6$. Blättchen aus Essigäther. Schmelzp. 159—160°. $[\alpha]_D^{20} = -98{,}05°$ (0,6567 g in 15,7389 g Wasser).

Natriumsalz $Na_2C_6H_8O_7$. $[\alpha]_D^{20} = -18{,}23°$ (0,8875 g; Gesamtgewicht in Wasser 22,2447 g).

α-d-Glucosaccharin (α-d-Dextrosaccharin).[3])

Mol.-Gewicht: 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

$C_6H_{10}O_5$.

```
      OC————————|                      COOH
       |        |                       |
  OH—C—CH3      |                 OH—C—CH3
       |        |                       |
   H—C—OH       |                  H—C—OH
       |        |                       |
   H—C——————————O                  H—C—OH
       |                                |
      CH2 · OH                        CH2(OH)
                                 α-d-Glucosaccharinsäure
```

Bildung: Entsteht bei der Behandlung von d-Glucose mit 8fach-Normalnatronlauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Meßbare, schwere, wasserhelle Krystalle aus 26 Teilen heißem Aceton. Schmelzp. 160°. $[\alpha]_D^{20} = +93{,}28°$ (0,9431 g in 22,6050 g Wasser). Kann auch aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Wenig löslich in Äther.

Derivate: Brucinsalz der α-d-Glucosaccharinsäure. Weiße, voluminöse Nadeln aus 90proz. Alkohol. Schmelzp. 152°. $[\alpha]_D^{20} = -26{,}07$ (1,0668 g in 25,5863 g Wasser). Das Salz bleibt oft längere Zeit in übersättigtem Zustande in Alkohol gelöst, eignet sich daher durchaus nicht zu Trennungen.

Chininsalz.[4]) Scheidet sich selbst aus 12—15 Teilen Alkohol in großer Menge in Nadeln ab. Schmelzp. 152°.

α-d-Glucosaccharinsäurephenylhydrazid.[5]) Sehr voluminöse, weiße Nadeln aus Essigäther. Schmelzp. 167—169°. $[\alpha]_D^{20} = +50{,}3°$ (0,6325 g in 15,2514 g Wasser).

---

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 83 [1910].
[2]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3613 [1904].
[3]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 99 [1910].
[4]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1202 [1904].
[5]) Emil Fischer u. Passmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889].

α-d-Isosaccharin.[1])

Mol.Gewicht: 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

$C_6H_{10}O_5$.

```
O=C———————————┐                    COOH
  |           |                     |
OH—C—CH2(OH)  |              OH—C—CH2(OH)
  |           O                     |
H—C—H         |                   H—C—H
  |           |                     |
H—C———————————┘                   H—C—OH
  |                                 |
  CH2OH                             CH2(OH)
                          α-d-Isosaccharinsäure
```

Bildung: Entsteht bei der Behandlung von d-Galaktose mit 8fach-Normalnatronlauge. Ausbeute an α + β-d-Isosaccharin zusammen 5%. Mit Normalbarytwasser 0,1 g aus 100 g Galaktose [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus 15 Teilen heißen Essigäthers in schweren, meßbaren Krystallen vom Schmelzp. 96°. $[\alpha]_D^{20} = +61,9°$ (0,7885 g Substanz in 19,7306 g Wasser). Schmelzp. 94° [2]).

Derivate: Calciumsalz. Selbst in kochendem Wasser schwer löslich.

Chininsalz.[3]). Schwer löslich in Wasser, nur spurenweise löslich in kochendem Alkohol. Der Schmelzpunkt steigt regelmäßig bis auf 202—204° [1]).

Brucinsalz. Aus 3 g Lacton und 7,3 g Brucin. Löst sich leicht in 25 ccm heißem 96proz. Alkohol und scheidet sich nach einiger Zeit in durchsichtigen, seidenartigen Nädelchen ab. Nach nochmaligem Umlösen aus 30 ccm 96proz. Alkohol scheidet sich innerhalb 3 Tagen in langen, durchsichtigen, flachen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln ab. Ausbeute 2,5 g. Verliert über Schwefelsäure unter vermindertem Druck Wasser und schmilzt dann bei 164°. Das wasserfreie Salz ist bedeutend schwerer löslich in heißem abs. Alkohol als das krystallwasserhaltige Salz, und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in derben, voluminösen Nadeln ab. Das Salz eignet sich nicht zu Trennungsversuchen, da die Gegenwart von Brucinsalzen anderer Säuren oft eine Abscheidung der Krystalle aus Alkohol in ganz auffallender Weise verhindert. $[\alpha]_D^{20} = -26,1$ (0,9296 g wasserfreie Substanz in 22,3120 g Wasser).

α-d-Isosaccharinsäurephenylhydrazid.[4]) Scheidet sich aus einer homogenen Mischung von 2 g Isosaccharin und je 2 ccm Phenylhydrazin und Alkohol innerhalb 24 Stunden fast vollständig ab. Rohprodukt 2,15 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 5 ccm heißem Alkohol gibt 1,37 g schneeweiße, voluminöse Nadeln. Schmelzp. 120—122°. $[\alpha]_D^{20} = +19,6°$ (0,5841 g in 14,0610 g Wasser).

Sapinisosaccharinsäure.

Entsteht nach Klason und Segerfelt[5]) bei der Alkalikochung von Holz neben wenig Meta- und Parasaccharinsäure.

Aldehydsäuren.

d-Glucuronsäure (Bd. II, S. 517).

Vorkommen: Im Harn gesunder Brustkinder fehlt die Glucuronsäure, während sie im Harn unnatürlich genährter, sonst aber gut gedeihender Kinder auch bei fehlender Indicanreaktion fast stets nach der Reaktion von Goldschmidt nachzuweisen ist[6]).

---

[1]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 71 [1910].
[2]) Fred. W. Upson, Amer. Chem. Journ. **45**, 458—479 [1911].
[3]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1202 [1904].
[4]) J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 72 [1910].
[5]) Peter Klason u. Bror Segerfelt, Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol. **4** Nr. 6 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1616.
[6]) Ernst Mayerhofer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 391—397 [1910].

Bildung: Bildet sich wahrscheinlich intermediär bei der alkalischen Verseifung der Nitrocellulosen (s. dort)[1]. Bei der Hydrolyse der frischen Fleischmaceration mit Salzsäure[2].

Nachweis und Bestimmung: Die Naphthoresorcinprobe im Harn muß wie folgt ausgeführt werden[3]. 0,5 ccm einer 1 proz. alkoholischen Naphthoresorcinlösung werden mit 5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Urin 15 Minuten in das kochende Wasserbad gestellt. Nach gründlichem Abkühlen wird mit 10 ccm Äther ausgeschüttelt (Beförderung der Klärung der Ätherschicht durch einige Tropfen Alkohol. Ist Glucuronsäure vorhanden, so zeigt die Ätherschicht eine blaurote Färbung und läßt im Spektralapparat ein schwarzes Band mit nicht sehr scharfem Rande zwischen Gelb und Grün erkennen. Ist, was oft eintritt, die Ätherschicht so intensiv gefärbt, daß das Spektrum nicht zu erkennen ist, so kann man die Ätherschicht entsprechend durch weiteren Ätherzusatz verdünnen oder besser mit weniger Urin reagieren. Man bekommt bei letzterem Verfahren bessere Farben und man kann oft bis zu 1 ccm Urin herunter gehen[3]). Die Anwendbarkeit des Nachweises von Glucuronsäure im Harn mittels α-Naphthol beschränkt sich nur auf nitratfreie Harne, also bei nitratfreier Nahrung (Milch, Weißbrot, Fleisch). Sie ist ferner anwendbar bei Kaninchen und Hundeharn[4]. Nach L. v. Udránszky[5] dürfte es in Fällen, wo ein an Nitraten bzw. Nitriten reicher und an Glucuronsäureverbindungen armer Harn vorliegt, schwer fallen, stets sicher zu entscheiden, ob die bei der Prüfung des Harns nach G. Goldschmiedt sich einstellende Grünfärbung den Gehalt des Harns an Glucuronsäureverbindungen oder aber einen Gehalt desselben an Nitraten (bzw. Nitriten) anzeigt. Bernier[6] macht aufmerksam, daß Indoxyl auf die Tollenssche Reaktion störend wirkt. Er schlägt vor, das Indoxyl vorher durch Mercuriacetat zu entfernen und die Tollenssche Reaktion wie folgt auszuführen. 50 ccm Harn versetzt man mit 25 ccm einer kalt gesättigten Mercuriacetatlösung, gibt zu 5 ccm des Filtrates 0,5 ccm einer 1 proz. Naphthoresorcinlösung und 5 ccm Salzsäure, erhitzt $^1/_4$ Stunde im Wasserbade, kühlt in fließendem Wasser ab und schüttelt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Äther kräftig durch. Bei Gegenwart von Glucuronsäure zeigt die ätherische Lösung eine violettblaue Färbung und in der Nähe der Linie D ein dunkles Band[6]. Nach Jolles[7] werden 200—400 ccm Harn so lange mit Bleiacetat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Absitzen wird die klare Lösung abgegossen, der Niederschlag 3—4 mal mit Wasser dekantiert. Das erste Filtrat wird mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag ebenfalls 3—4 mal dekantiert. Die vereinigten Niederschläge werden mit Wasser verrührt, bei 60—70° mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat auf 30 ccm eingeengt, erkalten gelassen und 5 ccm der Lösung mit Naphthoresorcin geprüft[7]. Zur Charakterisierung in Form des Osazones reinigt man nach Bernier[8] 100 ccm Harn mit 100 ccm des Courtonneschen Reagens, erhitzt das Filtrat mit 5% Salzsäure 10 Minuten zum Sieden, oder mit Schwefelsäure 5 Minuten im Autoklaven auf 120°, neutralisiert mit Blei bzw. Bariumcarbonat und filtriert. 40 ccm des Filtrates versetzt man mit 2 ccm einer 25 proz. Natriumacetatlösung, 2 ccm Essigsäure und 2 ccm Phenylhydrazin, oder die entsprechende Menge Phenylhydrazinchlorhydrat, erhitzt $^3/_4$ Stunden im Wasserbade, läßt erkalten, filtriert den Niederschlag, trocknet ihn unter vermindertem Druck, behandelt ihn mit Benzol, erhitzt ihn $^1/_4$ Stunde mit etwas Wasser im siedenden Wasserbade und filtriert. Der ungelöste Anteil des Niederschlages ist Glucosazon, während das Glucurosazon beim Erkalten des Filtrats auskrystallisiert[8]. Das Bariumsalz der p-Bromphenylosazonglucuronsäure entsteht leicht und sicher in guter Ausbeute, so daß es sich zum Nachweis der Glucuronsäure eignet[9]. Die Darstellung der Neubergschen p-Bromphenylhydrazinverbindung ist von so subtilen und unkontrollierbaren Bedingungen abhängig, daß

[1] E. Berl u. A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5, 296—297 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1039.

[2] L. Grimbert u. E. Turpaud, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 289—292 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1720.

[3] C. Tollens u. F. Stern, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 39 [1910].

[4] Guido Goldschmiedt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 194 [1910].

[5] L. v. Udránszky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 88—92 [1910].

[6] R. Bernier, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 401—406 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1954.

[7] Adolf Jolles, Pharmaz. Centralhalle **53**, 1089—1091 [1912]; Apoth.-Ztg. **27**, 758—759 [1912]; Pharmaz. Post **45**, 785—786 [1912]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **81**, 203—206 [1912].

[8] R. Bernier, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 401—406 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1955.

[9] Guido Goldschmiedt u. Ernst Zerner, Monatshefte f. Chemie **33**, 1217—1231

sie zum Nachweis der Glucuronsäure nicht geeignet ist[1]). In einer Beimengung von Glucuronsäureosazon mit anderen Phenylhydrazinverbindungen kann Glucuronsäure auf Grund der Feststellung nachgewiesen werden, daß die Phenylhydrazinverbindung der Glucuronsäure die Naphthoresorcinreaktion sehr schön gibt. Während Pentosazone, Hexosazone und Disaccharidosazone mit Naphthoresorcin ein Reaktionsgemisch liefern, aus dem Benzol und Chloroform nichts auszieht, nimmt Benzol aus einem noch warmen Reaktionsprodukt von Glucuronsäureosazon mit Salzsäure + Naphthoresorcin den Farbstoff mit leuchtend violetter Farbe auf; auch in Chloroform geht der Farbstoff über, und zwar mit einem mehr blauvioletten Ton. Diese Auszüge zeigen den typischen Streifen der Glucuronsäure-Naphthoresorcinprobe[2]).

Quantitative Bestimmung: Bei der Bestimmung nach der Phloroglucidmethode muß das aus den beiden Filtrierpapierblättern bei der Destillation entstammende Fufurol etwa 13 mg Furfurolphloroglucid in Rechnung getragen werden[3]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Hildebrandt[4]) wird glucuronsaures Alkali durch Hefe vergoren; indessen konnte Oppler[5]) weder Glucuronsäure noch ihr Kaliumsalz mit Hefe vergären. Gärt mit einigen Heferassen[6]). Als täglichen Durchschnittswert der Glucuronsäure in normalem Urin fanden C. Tollens und F. Stern[7]) 0,37 g oder etwa 0,025 g in 100 ccm. Unter welchen Bedingungen die Glucuronsäure unter den Minimalwert von 0,004 g in 100 ccm zu sinken vermag, ist noch unbekannt. Daß sie es tun kann, zeigt der negative Ausfall der Naphthoresorcinreaktion. Reine Fleischkost unter Vermeidung jeglicher Kohlenhydrate hatte keine wesentliche Veränderung der Glucuronsäureausscheidung zur Folge. Ein völlig negativer Ausfall der Naphthoresorcinprobe trat in mehreren Fällen von Coma diabeticum auf[7]). Jolles hat ebenfalls von solchen Beobachtungen berichtet. In einem dieser Fälle war auch durch Eingabe von 3 g Natriumsalicylat keine positive Reaktion zu erzielen[7]). In dem Falle von Lysolvergiftung erreicht die in 24 Stunden ausgeschiedene Glucuronsäure 9 g. In diesem Falle drehte der schwarzgrüne Urin deutlich nach links und reduzierte ziemlich stark. Nach Zufuhr von Salicylsäure und Chloralhydrat zeigt sich ein schnelles Ansteigen der Harnglucuronsäure bis zu einem Maximalwerte, der bei der Salicylsäure am dritten Tage, beim Chloralhydrat noch schneller erreicht wird und dann während der weiteren Darreichung des Mittels ziemlich konstant bleibt. Die Höhe der Glucuronsäureausscheidung hängt nicht nur von der Menge des eingeführten Medikamentes, sondern von anderen Faktoren ab. Man denkt hier zunächst an die Ätherschwefelsäuren des Urins[7]). Der gesunde Mensch scheidet in der Regel mit 0,35 g täglich soviel Glucuronsäure aus wie Ätherschwefelsäuren mit 0,18 g im Mittel[8]). Es kann aber auch sehr viel mehr Glucuronsäure täglich ausgeschieden werden, ohne daß dabei pathologische Verhältnisse vorliegen müßten, während die gleichzeitige Ätherschwefelsäuremenge gering ist. Per os eingeführtes Phenol paart sich vorzugsweise mit Glucuronsäure. Ätherschwefelsäuren und Glucuronsäure sinken und steigen parallel mit dem durch Diät beeinflußten Sinken und Steigen der Eiweißfäulnis im Darme meist einander proportional, aber nicht immer; vermutlich je nach dem Verhältnis, in dem bei der Darmfäulnis Phenole und indoxylbildende Substanzen gebildet werden. Pathologischen Steigerungen der Ätherschwefelsäuren bei Peritonitis und Enteritis tuberculosa kann eine Steigerung der Glucuronsäure parallel gehen. Bei Kresolvergiftungen werden Glucuronsäure und Schwefelsäure in ausgedehntem Maße zur Entgiftung beide gleichzeitig herangezogen, vorzüglich aber die Glucuronsäure, zu der die Phenole die größere Verwandtschaft haben. Daher ist meist die Bindung der giftigen Substanzen schon erfolgt, ehe die gesamte Schwefelsäure verbraucht war. In sehr schweren Fällen kann neben großen Glucuronsäuremengen die gesamte Schwefelsäure als Ätherschwefelsäure ausgeschieden werden bis zum Verschwinden der Sulfatschwefelsäure[9]). Felix Stern[9]) schließt aus seinen Untersuchungen, daß bisweilen nach Eingabe von aromatischen Substanzen auch schon beträchtliche Steigerung der Glucuronsäuremengen erfolgt, wenn die präformierte Schwefelsäure noch nicht erschöpft ist. Die Ver-

---

[1]) Guido Goldschmiedt u. Ernst Zerner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 113—115 [1913].
[2]) Carl Neuberg u. Sumio Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 56—59 [1911].
[3]) C. Tollens u. F. Stern, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 38 [1910].
[4]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 438 [1906].
[5]) Berthold Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 71—134 [1911].
[6]) C. Neuberg u. L. Tir, Biochem. Zeitschr. **32**, 329 [1911].
[7]) C. Tollens u. F. Stern, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 38—46 [1910].
[8]) C. Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 138—154 [1910].
[9]) Felix Stern, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 52—68 [1910].

mehrung der Ätherschwefelsäuren auf die Zufuhr oder Bildung von aromatischen Substanzen, besonders Indol und Kresol, tritt prompter ein als die der Glucuronsäure. Die Menge der Ätherschwefelsäure gibt ein sicheres Maß für die Ausscheidung von aromatischen Substanzen, wenn es sich nicht um sehr große Mengen von solchen handelt, da sie nicht so unberechenbaren Schwankungen wie die Glucuronsäure unterliegt. Will man den Gesamtwert der Ausscheidung aromatischer Substanzen im Urin beurteilen, so muß man aber auch die Glucuronsäure neben der Ätherschwefelsäure bestimmen und die Summe beider Werte berücksichtigen, besonders wenn sehr viel aromatische Stoffe im Urin den Körper verlassen[1]).

Die Glucuronsäure wird in vitro durch Blut und Pankreasinfus nicht verändert. Leberinfus bewirkt bei 38° eine geringe Abnahme der zugesetzten Säure. Nach intravenöser und subcutaner Injektion an Kaninchen erscheint der größte Teil unverändert im Harn, nach stomachaler Eingabe wird eine größere Menge der Säure abgebaut, namentlich bei fraktionierter Administration. Hierbei entsteht weder Aceton, noch Ameisensäure, doch ist die Oxalsäure des Harns vermehrt. Wahrscheinlich wird dabei auch Zuckersäure gebildet. Ferner ist neben unveränderter Glucuronsäure eine andere reduzierende Substanz, vielleicht Gulose, vorhanden. Gleichzeitige Verabreichung von Campher oder Chloral und von Glucuronsäure setzt die toxische Dosis der ersteren Substanzen nicht herab. Die experimentell in den Organismus eingeführte Glucuronsäure wird demnach nicht zur Paarung verwertet. Die gepaarten Glucuronsäuren bilden sich demnach auch normalerweise nicht durch direkte Vereinigung der Komponenten. Wahrscheinlich erfolgt primär eine Anlagerung von Glucose an die zu entgiftende Substanz mit der Aldehydgruppe und sekundär eine Oxydation der endständigen $CH_2 \cdot OH$-Gruppe der Glucose[2]). Nach Eingabe von verschiedenen Guajacolpräparaten wurden folgende Mengen derselben im Harn an Glucuronsäure gepaart gefunden[3]).

Guajacol. pur.	etwa 28%
Guajacolcarbonat	20,48%
Guajacolzimtsäureäther	26,28%
Guajacolsulfosaures Kalium	23—27%
Guajacolglycerinäther	40—50%

Die beim guajacolsulfosaurem Kalium beobachtete Zunahme der Glucuronsäureausscheidung trat nur nach Verabreichung großer Mengen (3 g) auf[3]). Setzt bei phlorrhizinierten Tieren die Glucosurie und die Acidose nicht herab[4]). Vermag keinen hemmenden Einfluß auf die Acetessigsäurebildung aus Isovaleriansäure bzw. Capronsäure in der durchbluteten Leber auszuüben. Gluconsäure gibt unter Umständen in der isolierten Hundeleber Veranlassung zur vermehrten Bildung von Acetessigsäure[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glucuron. Drehungsänderung von Glucuron in mineralsaurer Lösung: 0,3075 g Glucuron in 25 ccm normaler Bromwasserstoffsäure gleich 0,35% nach rechts, nach $1^1/_1$ Stunden 0,4%, nach 15 Stunden 0,7%, nach 40 Stunden 0,8%; daraus $[\alpha]_D = +34,2°$; 0,1791 g Glucuron in 10 ccm Normalsalzsäure drehen im 2-dm-Rohr nach 2 Tagen 0,6%, daraus $[\alpha]_D = +35,5°$. Durch überschüssiges Bariumcarbonat geht die Drehung von 0,6 auf 0,32 zurück. 0,571 g Glucuron in 25 ccm Normalschwefelsäure drehen nach 8 Tagen 1,52% Glucose entsprechend; daraus $[\alpha]_D = +34,92$. 0,1791 g Glucuron in 20 ccm Normalsalzsäure drehen im 2-dm-Rohr 0,22%, nach 24 Stunden 0,5%, nach 2 Tagen 0,6% nach rechts; daraus $[\alpha]_D = +35,5°$ [6]).

Derivate: Ureidoglucuronsäure (Glucophenin) (Bd. II, S. 521). Verhält sich im Oganismus durchaus passiv. Es besitzt selbst in großen Dosen (5 g pro Kilogramm) keine toxischen Eigenschaften. Nach experimentell erzeugtem Fieber bewirkt es eine nur unmerkliche Temperatursenkung. Im Harn scheidet sich die Hälfte des eingegebenen Glucophenins krystallinisch aus. Weder Glucuronsäure noch p-Amidophenol, noch eine beträchtliche Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren konnten nachgewiesen werden[7]).

---

1) Felix Stern, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 52—68 [1910].

2) Cesare Paderi, Arch. di Farmacol. sperim. **11**, 29—50 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1370.

3) Th. Knapp, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 229—231 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 41.

4) Julius Baer u. Léon Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 1—34 [1911].

5) Joseph Wirth, Biochem. Zeitschr. **33**, 49—55 [1911].

6) Jos. Schüller, Zeitschr. f. Biol. **56**, 274—308 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1051.

7) St. Mostowski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1909**, 641—651; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1267.

Glucuronsäure-p-Bromphenylhydrazinverbindung (Bd. II, S. 521). Geringe Verunreinigungen des p-Bromphenylhydrazins kann leicht das Ausbleiben der gelben Nadeln verursachen. Die Reaktion läßt sich ohne weiteres erzielen, wenn man das käufliche salzsaure p-Bromphenylhydrazin 2mal umkrystallisiert und die schneeweiße Substanz sofort oder nach dem Aufbewahren unter vermindertem Druck für die Reaktion verwendet. 100 ccm einer 0,96proz. Glucuronsäurelösung werden mit 2 g salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und 2,4 g Natriumacetat (beides in Wasser gelöst) versetzt und 5—10 Minuten erwärmt. Alsdann erfolgt die Ausscheidung der hellgelben, goldglänzenden Nadeln prompt[1]).

p-Bromphenylosazonglucuronsäure[2]) $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOMe$. Zur Darstellung des **Bariumsalzes** versetzt man eine Lösung von 1 g Glucuron in 100 ccm Wasser mit Barytwasser bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, leitet zur Abscheidung des überschüssigen Bariumhydroxyds Kohlensäure ein, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, setzt dem Filtrat eine Aufkochung von 4 g p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat und 6 g krystallisiertes Bariumacetat in 100 ccm Wasser zu, erhitzt etwa 2 Minuten im Wasserbade, filtriert, gibt zum Filtrate 3 ccm Eisessig und erhitzt wieder in siedendem Wasserbade. $Ba(C_{18}H_{17}O_5N_4Br_2)_2$. Hellgelbe mikroskopische Nadeln aus siedendem 60proz. Alkohol. Schmelzp. 215—217° unter Zersetzung nach vorheriger Bräunung. Hygroskopisch, wenig löslich in Pyridin. Die Lösung erstarrt beim Erkalten gelatinös und wird durch Wasser gelatinös gefällt. **Calciumsalz** $Ca \cdot (C_{18}H_{17}O_5N_4Br_2)_2$. In Darstellung und Eigenschaften dem Bariumsalz ähnlich[2]). **p-Bromphenylosazonglucuronsaures Natrium.** Aus Glucuron- oder glucuronsaurem Natrium mit salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und Natriumacetat. Gelbe Nädelchen aus 60proz. Alkohol. Leicht löslich in Pyridin, durch Wasser wird gelatinös gefällt. $[\alpha]_D = -259°$. Das Kalium-, Zink- und Bleisalz haben ähnliche Eigenschaften wie das Bariumsalz[2]).

Phenolglucuronsäure (Bd. II, S. 521). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Hydrolyse unter primärer Bildung von Phenol und freier Glucuronsäure[3]).

Gepaarte Glucuronsäuren.

Nachweis von gepaarten Glucuronsäuren im Harn: Die Unsicherheit, mit der die Orcin- oder Naphthoresorcinprobe bei der Anstellung des Nachweises mit Harn wegen der möglichen Anwesenheit von Pentosen und anderen die gleichen Reaktionen gebenden Substanzen behaftet ist, kann vermieden werden, wenn man mit dem ätherischen Auszug des angesäuerten Harns arbeitet. In einem kleinen Scheidetrichter versetzt man 10 ccm möglichst frischen Harns mit etwa 2 ccm Schwefelsäure, fügt sofort 10 ccm Alkohol und 20 ccm Äther hinzu und schüttelt durch. Die Trennung der Ätherschicht kann durch Zugabe einiger Kubikzentimeter Wasser oder Kochsalz gefördert werden. Der Äther wird mit 2—3 ccm Wasser oder Kochsalzlösung gewaschen, das Filtrat verdünstet, dann die Proben mit dem Rückstand angestellt[4]).

2-Butanolglucuronsäure[5]) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>CH \cdot O \cdot \underbrace{CH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH}_{O} \cdot CH \cdot OH \cdot COOH$.

Nach Verfütterung von 2—3 g Methyläthylketon pro die an Kaninchen konnte aus dem Harn des Tieres als **Bariumsalz** $(C_{10}H_{17}O_7)_2Ba$ isoliert werden.

Sabinolglucuronsäure[6]) (Bd. II, S. 322). Entsteht nach Eingabe von Sabinol im Harn. Die aus dem Bariumsalz dargestellte freie Säure bildet eine farblose, durchsichtige blasige Masse. Schmelzp. 82—83°. Ist leicht pulverisierbar und zersetzt sich beim Auflösen in Wasser. Die frisch dargestellte Säure reduziert Fehlingsche Lösung nicht; nach einigem Stehen der wässerigen Lösung tritt Reduktion ein unter Auftritt von ätherischem Geruch. Charakteristisch ist das **Strychninsalz.** Für die Isolierung desselben wird der Harn mit neutralem Bleiacetat bei neutraler oder schwach saurer Reaktion gefällt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, die Filtrate mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit basischem Bleiacetat, so-

---

[1]) Adolf Jolles, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3280—3281 [1912].
[2]) G. Goldschmiedt u. Ernst Zerner, Monatshefte f. Chemie **33**, 1217—1231 [1912].
[3]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].
[4]) Carl Neuberg u. Omer Schewket, Biochem. Zeitschr. **44**, 502—504 [1912].
[5]) Sumio Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 22 [1911].
[6]) Juho Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **41**, 241—246 [1912]; Skand. Archiv f. Physiol. **27**, 141—226 [1912].

lange ein Niederschlag entsteht, versetzt. Das mit Wasser gewaschene, basische Bleisalz wird mit 5proz. Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat mit Bariumcarbonat neutralisiert, nach dem Filtrieren unter vermindertem Druck konzentriert und mit einer heißen konz. Strychninlösung gefällt. Aus dem Filtrat scheidet sich das sabinolglucuronsaure Strychnin aus: $C_{37}H_{46}O_9N_2 + 2\,H_2O$. Derbe Nadeln aus heißem Wasser. Sintert bei 190°, schmilzt unter Zersetzung scharf bei 196—197°. $[\alpha]_D^{20} = -39{,}66°$ (0,4612 g in 20 ccm Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform, Petroläther. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Einengen ein Strychninsalz mit 3 Mol. Wasser; das Salz verliert bei 105° 1 Mol. Wasser. Glänzende verfilzte Nadeln. Schmelzp. 192—193°. $[\alpha]_D^{20} = -37{,}08°$. Ist leichter löslich als das 2 Mol. Wasser enthaltende Salz. Das Strychninsalz der Sabinolglucuronsäure eignet sich zum forensisch-chemischen Nachweis von Sadebaumölvergiftung. 1½ ccm Sabinol bzw. 3—4 ccm Sabinaöl genügen, um aus dem Kaninchenharn das Strychninsalz zu isolieren. Das **Bariumsalz** enthält 2 Mol. Krystallwasser, das bei gleichzeitiger Zersetzung verloren wird. Das **Kalium, Ammonium und Natriumsalz** krystallisieren gut, sind besser löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln, und enthalten 1 Mol. Wasser. Die semizyklische Doppelbindung ist in den Salzen nachweisbar [1]).

Ureidoglucuronsäure. [2]) Nach oraler Darreichung auftretender positiver Ausfall der Naphthoresorcinreaktion deutet auf eine Bildung der Ureidoglucuronsäure.

p-Kresolglucuronsäure. Bei der Isolierung wird das Bariumsalz von p-Kresolglucuronsäure in Verbindung mit p-Kresolschwefelsäure gewonnen. Der Versuch, aus der Verbindung die p-Kresolglucuronsäure zu isolieren, scheiterte [3]).

Hydrochinonglucuronsäure (Bd. II, S. 523). Wird von Leber und Niere der verschiedensten Tiere hydrolysiert [4]).

Phlorrhizinglucuronsäure [5]) $C_{27}H_{32}O_{18}$. Entsteht nach Phlorrhizinzufuhr im tierischen Organismus. Bei der Darstellung wird der vergorene, mit neutralem Bleiacetat versetzte Harn filtriert, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der abgesaugte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff entbleit, aufgekocht und heiß abgesaugt. Das von Phlorrhizin durch kurzes Ausschütteln mit Essigäther befreite, entbleite Filtrat wird unter vermindertem Druck bei 60° eingeengt, bei 0° der Krystallisation überlassen, wobei zuerst Gelatinieren eintritt. Leicht löslich in heißem Wasser, Aceton, Alkohol, wenig löslich in Äther, Essigäther, unlöslich in Chloroform und Benzol. Für die frisch neutralisierte Säure in 2,63proz. Lösung ist $[\alpha]_D =$ $-113{,}7$; $[\alpha]_D$ der freien Säure ist $-102{,}2\%$. Phlorrhizinglucuronsäure besitzt keine diabetischen Eigenschaften mehr.

Phloretinglucuronsäure. [5]) 1,7 g Phlorrhizinglucuronsäure werden in 7 ccm Wasser und 3 ccm 20proz. Schwefelsäure 30 Minuten lang gekocht. Die am nächsten Tage ausgeschiedenen Blättchen werden aus wenig Wasser umkrystallisiert. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. Gegen 110—120° beginnt Gasentwicklung, bei 170° Braunfärbung.

Thymolglucuronsäure (Bd. II, S. 523). Die Menge des als Thymolglucuronsäure im Harn ausgeschiedenen Thymols betrug bei normalem Kaninchen 64%, bei emulsinimmunen Tieren 98% des verfütterten Thymols [6]).

d-Borneolglucuronsäure (Bd. II, S. 524). Nach Verabfolgung von d-Bornylacetat wurden von normalen Kaninchen etwa 86%, von emulsinimmunen Kaninchen etwa 99% des verabfolgten d-Borneols in Form von d-borneolglucuronsaurem Natrium im Harn ausgeschieden [5]). Eine d-Borneolglucuronsäureinjektion von 0,05 g an Frosch verursacht keine Wirkung; im Harn fand sich weder freie, noch gepaarte Glucuronsäure. Eine Injektion von 0,1 g bewirkte Betäubungserscheinungen [7]).

---

[1]) Juho Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **41**, 241—246 [1912]; Skand. Archiv f. Physiol. **27**, 141—226 [1912].

[2]) Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. **17**, 145—155 [1909].

[3]) Carl Neuberg u. E. Kretschmer, Biochem. Zeitschr. **36**, 15—21 [1911].

[4]) Robert Bass, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **10**, 120—131 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 741.

[5]) Jos. Schüller, Zeitschr. f. Biol. **56**, 274—308 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1051.

[6]) Juho Hämäläinen u. Lennart Sjöström, Skand. Archiv f. Physiol. **24**, 113—126 [1910].

[7]) Herm. Hildebrandt, Biochem. Zeitschr. **21**, 1—4 [1909].

l-Borneolglucuronsäure. Normale Kaninchen, denen per os l-Bornylisovaleriansäure verabfolgt wurde, schieden etwa 52% des eingenommenen l-Borneols im Harn als l-borneolglucuronsaures Natrium aus; nach subcutaner Injektion von 0,2 g Emulsin stieg die Menge des mit Glucuronsäure gepaarten und im Harn ausgeschiedenen l-Borneols bis auf 100%. Nach Verabfolgung von l-Bornylacetat betrug die Menge des im Harn ausgeschiedenen l-Borneols als l-borneolglucuronsaures Natrium bei normalen Tieren etwa 92%, bei emulsinimmunen Tieren etwa 100% [1]).

d, l-Borneolglucuronsäure. Verfüttertes d, l-Borneol wurde von normalen Kaninchen zu etwa 95%, von emulsinimmunen Kaninchen zu etwa 100% als dl-borneolglucuronsaures Natrium im Harn ausgeschieden; subcutane Injektionen von Hefeenzymen hatte im Gegensatz zu Emulsin keine Wirkung [1]). **d, l-Borneolglucuronsaures Natrium** [1]) $C_{16}H_{25}O_7Na + H_2O$. Krystalle aus verdünntem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = -42,98°$ (1,1493 g wasserfreies Salz in Wasser zu 20 ccm gelöst).

Mentholglucuronsäure (Bd. II, S. 525) [2]). Man versetzt den nach Verabfolgung von Menthol gesammelten Harn mit Ammoniumsulfat bis Halbsättigung, erhitzt zum Kochen und filtriert warm. Beim Abkühlen scheidet sich das Ammoniumsalz der Mentholglucuronsäure schneeweiß aus, und zwar so gut wie quantitativ. Die freie Säure läßt sich dann entweder durch Umkrystallisation aus säurehaltigem Wasser oder Auflösen in säurehaltigem Alkohol bequem darstellen [3]). Sechseckige bis $^1/_2$ cm breite Platten aus Äther. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser tritt leicht Zersetzung ein. Die trockne Substanz ist sehr hygroskopisch. Sintert ab 92° und ist bei 110° geschmolzen. 0,1300 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 1,4200, spez. Gewicht 0,8155; $[\alpha]_D^{20} = -104,6°$ ($\pm$ 0,2°). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Hydrolyse unter Mentholabspaltung und Reduktion schon von kalter Fehlingscher Lösung [4]). Wird von Leber und Niere der verschiedensten Tieren hydrolysiert [5]).

Indoxylglucuronsäure (Bd. II, S. 525). Wird durch Hefe gespalten und vergoren [6]).

Terpineol-35°-glucuronsäure. [7]) Nach stomachaler Eingabe von 50 g Terpineol-35° in täglichen Dosen von 2 × 1 g an Kaninchen wurde aus dem Harn des Tieres als **Bariumsalz** (farblose Krystalle) isoliert. **Natriumsalz** $C_{16}H_{25}O_7Na$. Farblose, glänzende Nädelchen aus wässerigem Alkohol. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Oxycineolglucuronsäure. [8])

$CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$
CH_2 — — $CH \cdot O \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH \cdot (OH) \cdot COOH$ (O-Brücke)

oder

$CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \cdot CH_2$
CH_2 — — $CH \cdot O \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (O-Brücke)

Entsteht im Kaninchenorganismus nach Verabfolgung von Cineol und wird im Harn ausgeschieden. Der Harn wird mit Bleiacetat gefällt, und das Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak versetzt. Dabei fällt das basische Bleisalz der Säure aus als weißer Niederschlag. Das aus dem Bleisalz gewonnene Brucinsalz schmilzt bei 186—191° unter Gasentwicklung. Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat bei 90° gibt Cineolsäure.

---

[1]) Juho Hämäläinen u. Lennart Sjöström, Skand. Archiv f. Physiol. **24**, 113—126 [1910].

[2]) Hans Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 262 [1910].

[3]) Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **32**, 445 [1911].

[4]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].

[5]) Robert Bass, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **10**, 120—131 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 741.

[6]) Daiber, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie **33**, 229 [1895].

[7]) Juho Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **50**, 220—222 [1913].

[8]) Juho Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **24**, 1—12 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1676.

l-Fenchylglucuronsäure[1]) $C_{16}H_{26}O_7 + H_2O$. Entsteht nach Verfütterung von l-Fenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$ an Kaninchen und wird aus dem Harn des Tieres gewonnen. Krystalle aus wässerigem Aceton. Schmelzp. 124—126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, wenig löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther; $[\alpha]_D^{20} = -63,07°$ (0,176 g in 10 ccm wässerigem Aceton). **Ammoniumsalz** $NH_4 \cdot C_{16}H_{25}O_7$. Blätter, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{20} = -55,94°$ (0,345 g in 10 ccm Wasser). **Kaliumsalz** $K \cdot C_{16}H_{25}O_7 + H_2O$. Blätter; leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{20} = -54,45°$ (0,3012 g der wasserfreien Substanz in 10 ccm Wasser). **Natriumsalz** $Na \cdot C_{16}H_{25}O_7 + H_2O$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. **Bariumsalz** $Ba(C_{16}H_{25}O_7)_2 + 3\,H_2O$. Schuppen aus heißem Wasser; wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. **Zinksalz** $Zn(C_{16}H_{25}O_7)_2 + 2\,H_2O$. Schuppen; schwer löslich in Wasser. **Strychninsalz** $C_{37}H_{48}O_9N_2 + 3\,H_2O$. Krystalle. Schmelzp. 220—222°; ziemlich wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln[1]).

l-Isofenchylglucuronsäure[1]) $C_{16}H_{26}O_7$. Bildet sich nach Verfütterung von l-Isofenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$ an Kaninchen, und kann aus dem Harn der Tiere isoliert werden. Amorphe Masse. Schmelzp. 140—145°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther; unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D^{20} = -81,02°$ (0,3345 g in 20 ccm Wasser). **Zinksalz** $Zn(C_{16}H_{25}O_7)_2 + 2\,H_2O$. Weiße Krystalle; leicht löslich in warmem Wasser.

Camphenilolglucuronsäure[1]) $C_{15}H_{24}O_7$. Bildet sich nach Verfütterung von Camphenilol $C_9H_{16}O$ im Kaninchenorganismus und kann aus dem Harn der Tiere isoliert werden. Camphenilon $C_9H_{14}O$ wird im Organismus, bevor es sich mit Glucuronsäure paart, zu Camphenilol reduziert, und ebenfalls als Camphenilolglucuronsäure ausgeschieden. Farblose Masse. Schmelzp. 150—153°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. **Zinksalz** $Zn(C_{15}H_{23}O_7)_2 + 1^1/_2\,H_2O$. Weiße Krystalle, schwer löslich in Wasser.

α-Santenolglucuronsäure[1]) $C_{15}H_{24}O_7 + H_2O$. Bildet sich nach Verfütterung von α-Santenol $C_9H_{16}O$ im Kaninchenorganismus und kann aus dem Harn der Tiere isoliert werden. Farblose Masse. Schmelzp. 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D^{20} = -56,6°$ (0,47 g in 10 ccm Wasser). **Ammoniumsalz** $NH_4 \cdot C_{15}H_{23}O_7 + 2\,H_2O$. Glasige Masse. **Kaliumsalz** $K \cdot C_{15}H_{23}O_7 + H_2O$. Weiße Krystallmasse. **Natriumsalz** $Na \cdot C_{15}H_{23}O_7 + H_2O$. Weiße Masse. **Bariumsalz** $Ba(C_{15}H_{23}O_7)_2 + 3\,H_2O$. Blätter aus heißem Wasser; wenig löslich in kaltem Wasser. **Zinksalz** $Zn(C_{15}H_{23}O_7)_2 + 2\,H_2O$. Blätter, ziemlich löslich in Wasser. **Cadmiumsalz** $(C_{15}H_{23}O_7)_2Cd + 1^1/_2\,H_2O$. Schuppen; leicht löslich in Wasser. **Strychninsalz** $C_{36}H_{46}O_9N_2 + 2\,H_2O$. Prismen. Schmelzp. 173—174°.

Santenonolglucuronsäure[1]) $C_{15}H_{22}O_8$. Entsteht nach Verfütterung von Santenon $C_7H_{12}\langle{}^{CH_2}_{CO}$ an Kaninchen, und kann aus dem Harn der Tiere isoliert werden. Das Santenon wird dabei vor der Paarung mit Glucuronsäure zu Santenonol $C_7H_{12}\langle{}^{CH(OH)}_{CO}$ oxydiert. **Strychninsalz** $C_{36}H_{44}O_{10}N_2 + 2\,H_2O$. Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzp. 171—172°; wenig löslich in kaltem Wasser. Durch Erwärmen von Santenonolglucuronsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Santenonol $C_9H_{14}O_2$[1]).

Glucuronid der Rübenharzsäure.[2]) $C_{28}H_{44}O_8$. Die Niederschläge, die sich bei der Vorwärmung des Diffusionsrohrsaftes der Rübenzuckerdarstellung bei 75—85° ausscheiden, werden mit Alkohol extrahiert, mit Wasser gewaschen und mit Salzsäure erwärmt, wobei die Zersetzung des Magnesiumsalzes, als welches sich die Substanz im Niederschlag befindet, erfolgt. Jetzt wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Daraus wird die Substanz mit abs. Alkohol ausgezogen und aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt bis 10% des Ausgangsmaterials. Schmelzp. 214—216° beim raschen Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Wasser, und Äther. $[\alpha]_D$ in 2proz. alkoholischer Lösung = +21 bis 24,9°. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Calcium-, Barium-, Zink- und Bleisalze in Wasser unlöslich. Das bei der Hydrolyse mit Säuren in wässeriger Lösung erhaltene Filtrat von der Harzsäure gibt Pentosenreaktionen und die Tollensche Reaktion mit Naphthoresorcin auf Glucuronsäure. Auch das Verhältnis der bei der Furfurolbestimmung erhaltenen Phloroglucidmenge zu der aus dem reduzierten Kupfer berechneten Zuckermenge läßt auf Glucuronsäure schließen[2]).

---

[1]) Juho Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **27**, 141—226 [1912].
[2]) K. Smolenski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 266—269 [1910].

Anhang.

Nach Verabreichung von **Menthan**[1]) $C_{10}H_{18}$ an Kaninchen konnte aus dem Harn der Tiere eine gepaarte Glucuronsäure erhalten werden, die bei der Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 178—180° liefert und die unter Einwirkung von kalter 5 proz. Schwefelsäure in einem zweiwertigen Alkohol $C_{10}H_{20}O_2$ übergeht. Vielleicht ist letzterer p-Menthan-2, 4-diol. **Dihydrocarveol** $C_{10}H_{18}O$ liefert eine gepaarte Glucuronsäure, in welcher das Dihydrocarveol unverändert als Paarling enthalten ist; sie gibt bei der Hydrolyse mittels warmer verdünnter Schwefelsäure ein Menthadien $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 179—181°, bei der Oxydation mittels Chromsäure Dihydrocarvon und bei der Hydratation mittels kalter 5 proz Schwefelsäure p-Menthan-2, 8-diol. Schmelzp. 111—112. **Terpin** $C_{10}H_{20}O_2$ paart sich als solches mit Glucuronsäure; das Produkt gibt bei der Hydrolyse mittels warmer verdünnter Schwefelsäure ein Menthadien, $C_{10}H_{16}$, vom Siedep. 178—181°, beim Schütteln mit kalter 5 proz. Schwefelsäure Terpinhydrat und Terpineol, bei der Oxydation durch Chromsäure Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$, Schmelzp. 87—88°. **Menthon** $C_{10}H_{18}O$ scheint im Organismus vor der Paarung mit Glucuronsäure zu Δ^4-Menthenon-3 oxydiert zu werden. Die Hydrolyse des erhaltenen Produktes mittels warmer verdünnter Schwefelsäure gibt ein Menthenon $C_{10}H_{16}O$, das sich bei Behandlung mit Brom und alkalischer Kaliumpermanganatlösung als ungesättigt erweist und die für Δ^4-Menthenon-3 charakteristischen Konstanten zeigt. **Thujon** $C_{10}H_{16}O$ scheint im Organismus, bevor es sich mit Glucuronsäure paart, unter Wasseraufnahme in p-Menthan-2-on-4-ol überzugehen. Wird die gepaarte Säure der Hydrolyse mit warmer verdünnter Schwefelsäure unterworfen, so erhält man Carvenon $C_{10}H_{16}O$, da das primär entstehende p-Menthan-2-on-4-ol sofort 1 Mol. Wasser abspaltet. Die Oxydation der gepaarten Säure mit Natriumhypobromit oder Kaliumpermanganat ergibt anscheinend ω-Dimethyllävulinsäure[1]). **Thujylalkohol**[1]) $C_{10}H_{18}O$ wird im Organismus vor der Paarung mit Glucuronsäure hydratisiert unter Bildung von p-Menthan-2, 4-diol; die Hydrolyse des gepaarten Produktes mittels verdünnter Schwefelsäure ergibt p-Menthan-2, 4-diol: $C_{10}H_{20}O_2$. **Sabinen** $C_{10}H_{16}$ liefert keine eindeutige Resultate. Wird das gepaarte Produkt mit 5 proz. Schwefelsäure hydrolysiert, so entsteht eine gelatinöse Substanz, die beim Erwärmen mit 10 proz. Schwefelsäure in ein bei 231—235° siedenden Öl von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, anscheinend Δ^1-Menthenon, übergeht. **Pinen** $C_{10}H_{16}$ und **Nopinen** $C_{10}H_{16}$ werden im Organismus vor der Paarung mit Glucuronsäure oxydiert; die Hydrolyse des Stoffwechselproduktes mittels heißer verdünnter Schwefelsäure ergibt in beiden Fällen Cymol. **Camphan** $C_{10}H_{18}$ wird, bevor es sich mit Glucuronsäure paart, zu Borneol oxydiert, und als ein Gemisch von d- und l-Borneolglucuronsäure $C_{16}H_{26}O_7$ ausgeschieden. Das Gemisch wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser als krystallinische Masse, Schmelzp. 163—165°, gewonnen; zeigt $[\alpha]_D^{20} = -56{,}91°$ (0,181 g in 10 ccm Wasser) und liefert ein bei etwa 200° sich zersetzendes Zinksalz: $Zn(C_{16}H_{25}O_7)_2 + 2\,H_2O$[1]). **$\beta$-Santenol** $C_9H_{16}O$ paart sich unverändert mit Glucuronsäure; das Stoffwechselprodukt gibt bei der Hydrolyse mit warmer verdünnter Schwefelsäure Santen C_9H_{14}, indem das primär gebildete β-Santenol Wasser abspaltet. **Camphenhydrat** $C_{10}H_{18}O$ paart sich ebenfalls unverändert mit Glucuronsäure; die Hydrolyse des Stoffwechselproduktes mittels warmer verdünnter Schwefelsäure ergibt Camphen, indem das primär gebildete Camphenhydrat Wasser abspaltet[1]).

---

[1]) Juho Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **27**, 141—226 [1912].

Stickstoffhaltige Kohlenhydrate.

Von

Géza Zemplén-Budapest.

Chitin (Bd. II, S. 526).

Zusammensetzung gefunden: 46,40% C, 6,44% H, 6,66% N, 40,50% O.

$C_{32}H_{54}N_4O_{21}$ [1]).

Vorkommen: Nachgewiesen in Bacillus alvei, Bac. asterosporus, Bac. amylobacter, Bac. fusiformis, Bac. luteus, Urobacillus Leubei Beijerinck, Urobacillus pasteurii, Bac. prolatus, Bac. robur, Bac. sphaericus, Bac. subtilis, Bac. tumescens und Sarcina ureae [2]). In lufttrocknem Steinpilz 6% [3]). In einer Zuckerfabrik hatte sich aus einer mehrere Monate aufbewahrten Probe verdünnten Ablaufsirups eine weiße, steife, zähe, verfilzte Haut ausgeschieden, die durch Auskochen und Auskneten mit Wasser gereinigt werden konnte. Die Substanz war Chitin [4]).

Darstellung: Die Schollsche Methode der Chitindarstellung führt bei holz- und lederartigen Pilzen zu dunkelbraun- bis schwarzgefärbten Produkten [5]). Die Trennung des Chitins von hemicelluloseähnlichen Kohlenhydraten ist bei Pilzen nicht immer leicht durchzuführen. Vielleicht ist auch die Hypothese einer Verbindung zwischen Chitin und Kohlenhydrat nicht ganz von der Hand zu weisen [6]).

Nachweis: In Bakterien nach Wisselingh: Die Bakterien werden mit 50% Kalilauge 15 Minuten bei 6 Atmosphärendruck (= 164°) erhitzt, die Bakterienreste nacheinander mit 75proz., 50proz. und 25proz. Glycerin sorgfältig ausgewaschen, zwischen Objektträger und Deckglas mit Jodjodkaliumlösung (2 g Jod, 1 g Jodkalium und 200 ccm Wasser) behandelt und diese Lösung völlig durch überschüssigen Zusatz von 1proz. Schwefelsäure verdrängt. Bei Gegenwart von Chitin erhält man im Präparat eine violette Färbung, zu deren Beobachtung bei Bakterien man mindestens eine 2000fache Vergrößerung benutzen muß [2]).

Physiologische Eigenschaften: Bei gehäuteten Krebsen (Carcinus maenas) ist in der Periode der Chitinbildung der Glykogengehalt eher vermindert als erhöht [7]). Der Gehalt an Chitin frisch gehäuteter Tiere (Carcinus) ist unmittelbar nach der Häutung sehr gering, steigt aber rasch an und erreicht nach 10 Tagen schon über 1% in der frischen Substanz [8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Enthält 22,5% Acetyl und 85,35% Glucosamin. Aus dem gefundenen Verhältnis N : Acetyl : Glucosamin = 1 : 1,100 : 1,0024 ergibt sich, daß im Chitin auf je ein Kohlenstoffatom ein Essigsäurerest und ein Glucosamin kommen. Das Chitin enthält demnach auf je 4 Stickstoffatome 4 Acetyle. Nach analytischen Ergeb-

[1]) Hugo Brach, Biochem. Zeitschr. **38**, 468—491 [1912].
[2]) A. Viehoever, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **30**, 443—452 [1912].
[3]) E. Winterstein u. C. Reuter, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **34**, 566—572 [1912].
[4]) Edmung O. von Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3716—3717 [1911].
[5]) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **32**, 133—142 [1911].
[6]) Camille Reuter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 185 [1912].
[7]) E. Graf von Schönborn, Zeitschr. f. Biol. **55**, 70—82 [1910].
[8]) E. Graf von Schönborn, Zeitschr. f. Biol. **57**, 534—544 [1911].

nissen von Brach[1]) vollzieht sich der Abbau des Chitins zu Monoacetylkomplexen bzw. Glucosamin und Essigsäure nach der Gleichung:

$$(C_{32}H_{54}N_4O_{21})_x + 3\,(H_2O)_x = 4\,(C_8H_{15}NO_6)_x \text{ bzw.}$$
$$(C_{32}H_{54}N_4O_{21})_x + 7\,(H_2O)_x = 4\,(C_6H_{13}NO_5)_x + 4\,(CH_3 \cdot COOH)_x .$$

Der Übergang des Chitins in Chitosan erfolgt nach Brach unter Abspaltung der Hälfte der in Chitin vorhandenen Essigsäuregruppen nach der Gleichung[1]):

$$(C_{32}H_{54}N_4O_{21})_x + 2\,(H_2O)_x = (C_{28}H_{30}N_4O_{19})_x + 2\,(CH_3 \cdot COOH).$$

Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen geringe Mengen Lävulinsäure[2]).

Chitosan (Bd. II, S. 534).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch salpetrige Säure wird der Stickstoff des Chitosans quantitativ abgespalten[3]).

d-Glucosamin (Bd. II, S. 536).

```
     CH · OH                              ┌───────────┐
    ───────                            H—C—O          │
 H—C—NH2                                 |  |         │
    |        O                          H—C—NH3       │
OH—C—H       |          oder            |             │   4)
    |        |                      OH—C—H            │
 H—C—────────                           |             │
    |                                H—C ─────────────O
 H—C—OH                                 |
    |                                H—C—OH
   CH2 · OH                             |
                                       CH2 · OH
```

Bildung: Die Versuche von Adolf Oswald[5]) beweisen, daß Glucosamin als solches und nicht ein polymeres Produkt desselben bei der Spaltung mit verdünnter Säure aus dem Ovomucoid abgespalten wird. Bei der Hydrolyse des Ovomucoid entstehen nach der polarimetrischen Bestimmung 24—20%, aus Pseudomucin 36,6% Glucosamin[6]). Durch 2stündiges Kochen der dunkelbraunen Capillitia von Lycoperdon bovista mit 30proz. Salzsäure erhält man in guter Ausbeute Glucosaminchlorhydrat[7]).

Darstellung: Aus dem durch 1stündiges Erwärmen mit ca. 3proz. Salzsäure erhaltenen Spaltungsgemisch des Ovomucoids läßt sich durch einfaches Einengen auf dem Wasserbade salzsaures Glucosamin in krystallisierter Form gewinnen[5]).

Bestimmung: Die Hydrolysenflüssigkeit wird mit Mercuriacetat, dann das Filtrat mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und im Filtrat das Glucosamin polarimetrisch ermittelt[8]).

Physiologische Eigenschaften: Wird von Bacillus aminophilus intestinalis in Gegenwart von Glucose angegriffen[9]). Glucosamin wird im Organismus nicht in Glucose verwandelt, wie es Versuche mit Glucosaminester beweisen[10]). Nach stomachaler Eingabe von 20 g Glucosaminchlorhydrat an Huhn konnte in Leber und Muskeln kein abnormer Glykogengehalt gefunden werden. Auch für Hefezellen scheint das Glucosamin wertlos als Baustein höherer Kohlenhydrate zu sein. Während durch Hungern glykogenfrei gemachte Hefe in 1proz. Glucoselösungen sofort alkoholische Gärung bewirkte und Glykogen bildete, zeigte sich in 1proz. Lösungen von Glucosamin weder Gasentwicklung, noch Glykogenbildung[11]). Abderhalden und Lampé prüften den Einfluß größerer Mengen von Glucosamin auf die Stick-

---

[1]) Hugo Brach, Biochem. Zeitschr. **38**, 468—491 [1912].
[2]) Hedwig Hamburger, Biochem. Zeitschr. **36**, 1—4 [1911].
[3]) Hugo Brach, Biochem. Zeitschr. **38**, 468—491 [1912].
[4]) James Colquhoun Irvine u. Alex. Hynd, Journ. Chem. Soc. **101**, 1128—1146 [1912].
[5]) Adolf Oswald, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 173—180 [1910].
[6]) Carl Neuberg u. Omer Schewket, Biochem. Zeitschr. **44**, 491—494 [1912].
[7]) J. J. Blanksing, Chem. Weekblad **10**, 96—100 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1037.
[8]) Carl Neuberg u. Omer Schewket, Biochem. Zeitschr. **44**, 491—494 [1912].
[9]) A. Berthelot u. D. M. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1826—1829 [1912].
[10]) A. J. Ringer u. Graham Lusk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 113 [1910].
[11]) F. Rogozinski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 211—213 [1911].

stoffbilanz beim Hund geprüft. In einer Versuchsperiode wurde gleichzeitig auch Gelatine gegeben. Eine in Betracht kommende Einschränkung der Stickstoffausscheidung im Harn war nicht zu beobachten[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Um vom Glucosamin zur d-Glucose zu gelangen, muß man den Umweg über die methylierten Glucosamine einschlagen, da die Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Aminomethylglucosid oder Triacetylmethylglucosamin unbefriedigend verläuft. d-Glucosaminchlorhydrat liefert mit Acetylbromid Bromtriacetylglucosaminhydrobromid, das mit Methylalkohol in Triacetylaminomethylglucosidhydrobromid umgewandelt werden kann. Nach Entfernung der Acetylgruppen erhält man Aminomethylglucosidhydrochlorid. Bei der Methylierung mit Methyljodid, Methylalkohol und Silberoxyd entsteht α-Monomethylaminomethylglucosid. Durch weitere Methylierung entsteht α-Dimethylaminomethylglucosid. Dieses wird mit Barytwasser in ein Gemisch überführt, welches auch Methylglucosid enthält und bei der Methylierung α- und β-Tetramethylglucosid liefert. Letzteres gibt bei der Hydrolyse Tetramethylglucose, woraus bei der Entmethylierung mit 45proz. Jodwasserstoff bei 95° in 10 Stunden d-Glucose erhalten wird[2]). Beim Kochen mit 25—30proz. Schwefelsäure entsteht Lävulinsäure[3]). d-Glucosamin reagiert kaum mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin[4]).

Derivate: d-Glucosaminchlorhydrat. Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Reduktion von Fehlingscher Lösung in der Kälte, atypische Naphthoresorcinreaktion und schwache Orcinreaktion auf[5]).

Bromtriacetylglucosaminhydrobromid[6])

$$\mathrm{OAc\cdot CH_2\cdot CH(OAc)\cdot \overset{\displaystyle\ulcorner\!-\!O\!-\!\urcorner}{CH\cdot CH(OAc)\cdot CH\cdot (NH_2)\underset{\displaystyle HBr}{C}HBr}=C_{12}H_{18}O_7NBr\cdot HBr.}$$

Entsteht beim Erhitzen von Glucosaminhydrochlorid mit 5 Mol. Acetylbromid. Farblose Nadeln aus Chloroform und wenig Äther. Erweicht bei 144° und schmilzt unter Zersetzung bei 149—150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. $[\alpha]_D^{20}$ = sofort nach dem Auflösen +135,9, nach 60 Minuten 143,9°, nach 90 Minuten annähernd konstant. Enddrehung in Äthylacetat $[\alpha]_D^{20} = +152{,}8$ ($c = 1{,}096$). Enddrehung +148,4° ($c = 5{,}01$ in trocknem Aceton). Wird durch Wasser oder Alkohole schnell verändert. Ist wahrscheinlich ein Gemisch der α- und β-Form.

d-Glucosaminsäure. Wird d-Glucosaminsäure mit Wasserstoffsuperoxydlösung in Gegenwart von Ferrosulfat behandelt, so entsteht eine Pentosenlösung[7]).

d-Glucoseimin (Bd. II, S. 332).

```
     CH · NH2
     |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
  H—C—OH         |
     |           O
 OH—C—H          |
     |           |      8)
  H—C————————————|
     |
  H—C—OH
     |
     CH2 · OH
```

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zeigt schwache Mutarotation $[\alpha]_D = +19{,}4° \rightarrow 22{,}1°$ ($c = 1{,}882$ in Wasser). Ist sehr unbeständig[8]).

---

1) Emil Abderhalden u. Arno Ed. Lampé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 409—424 [1913].

2) James Colquhoun Irvine u. Alex. Hynd, Journ. Chem. Soc. **101**, 1128—1146 [1912].

3) Hedwig Hamburger, Biochem. Zeitschr. **36**, 1—4 [1911].

4) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1501 [1910].

5) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].

6) James Colquhoun Irvine, David Mc Nicoll u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **99**, 250—261 [1911].

7) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **20**, 536 [1909].

8) James Colquhoun Irvine, Robert Fraser Thomson u. Charles Scott Garrett, Journ. Chem. Soc. **103**, 238—249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1869.

d-Isoglucosamin (Bd. II, S. 545).

Physiologische Eigenschaften: Während durch Hungern glykogenfreigemachte Hefe in 1 proz. Glucoselösung sofort alkoholische Gärung bewirkte und Glykogen bildete, zeigte sich in 1 proz. Lösungen von Isoglucosamin weder Gasentwicklung, noch eine Bildung von Glykogen [1]).

Dimethylamino-d-glucose. [2])

Mol.-Gewicht: 207,15.
Zusammensetzung: 46,34% C, 8,27% H, 6,76% N.

$C_8H_{17}O_5N$.

Bildung: Aus d-Glucose bei wiederholter Einwirkung von methylalkoholischem Dimethylamin, bis keine Änderung des Drehungsvermögens mehr eintritt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup.

Äthylamino-d-glucose. [2])

Mol.-Gewicht: 207,15.
Zusammensetzung: 46,34% C, 8,27% H, 6,76% N.

$C_8H_{17}O_5N$.

Bildung: Aus d-Glucose beim Schütteln mit 3 Mol. Äthylamin und etwas Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen. Schmelzp. 107—108° unter Zersetzung. Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert. Reduziert Fehlingsche Lösung. Die alkoholische Lösung ist gegen Lackmus neutral. $[\alpha]_D = -21,98° \rightarrow -12,48°$ ($c = 0,8416$ in Alkohol).

Diäthylamino-d-glucose. [2])

Mol.-Gewicht: 235,18.
Zusammensetzung: 51,02% C, 9,0 % H, 5,96% N.

$C_{10}H_{21}O_5N$.

Bildung: Aus d-Glucose bei wiederholter langer Behandlung mit alkoholischem und endlich mit reinem Diäthylamin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorpher Niederschlag aus Alkohol + Äther. Sehr unbeständig. $[\alpha]_D$ = etwa $+11,5°$ ($c = 1,911$ in Methylalkohol).

d-Fructoseazin. [2])

Mol.-Gewicht: 159,08.
Zusammensetzung: 45,26% C, 5,70% H, 8,81% N.

$C_6H_9O_4N$.

```
H · C                                   C
    | \\N                               | \\N
    C/                             H — C/        O
    | \______                           |
OH — C — H       |                OH — C — H     |
     |           O                      |        |
 H — C — OH      |                 H — C ————————
     |           |                      |
 H — C ——————————                  H — C — OH
     |                                  |
    CH2 · OH                           CH2 · OH
```

Bildung: Aus einer Lösung von 50 g Fructose in 300 ccm gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak scheidet sich nach 36 Tagen die Verbindung $C_{12}H_{20}O_8N_2$ ab; aus der eingedampften Mutterlauge gewinnt man das Fructoseazin.

---

[1]) F. Rogozinski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 211—213 [1911].

[2]) James Colquhoun Irvine, Robert Fraser Thomson u. Charles Scott Garrett, Journ. Chem. Soc. **103**, 238—249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1869.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver aus Methylalkohol + Äther. Zersetzt sich nach vorherigem Erweichen bei 125°. In Wasser auch nach dem Erhitzen mit 2proz. Salzsäure auf 50° optisch inaktiv. Beim Erhitzen mit Natronlauge entweicht Ammoniak. Gibt keine Isonitrilreaktion. Reagiert nicht mit salpetriger Säure; beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure entsteht Phenylglucosazon in sehr guter Ausbeute.

Iminobiose von Sjollema.[1])

$C_{12}H_{20}O_{10}NH_3 + 2\,H_2O$.

Darstellung: Glucosimin wird mehrere Stunden mit abs. Methylalkohol gekocht und das Reaktionsgemisch mit Äther und 80proz. Alkohol behandelt. Bildet sich aus α- und β-Pentacetylglucose und ätherischem Ammoniak neben Acetamid[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Krystalle. Schmelzp. 132—134°. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D = -20{,}75°$. Gibt beim kurzen Erwärmen mit Säuren ihren gesamten Stickstoff ab.

[1]) Sjollema, Recueil des traveaux chim. des Pays-Bas **18**, 292—295 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 249.

[2]) James Colquhoun Irvine, Robert Fraser Thomson u. Charles Scott Garrett, Journ. Chem. Soc. **103**, 238—249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1869.

Cyclosen (Bd. II, S. 551).

Von

Géza Zemplén-Budapest.

i-Inosit (Bd. II, S. 555).

Vorkommen: Vermutlich Spuren in Lactarius piperatus L.[1]).

Nachweis: Verbesserung der Schererschen Reaktion[2]): Man löst eine Spur Inosit resp. die für Inosit gehaltene Substanz in 1—2 Tropfen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2, setzt einen Tropfen 10proz. Chlorcalciumlösung (bezogen auf entwässertes Chlorcalcium), dann einen Tropfen 1—2proz. Platinchloridlösung hinzu und verdampft vorsichtig unter Aufblasen und Umschwenken auf einem Porzellantiegeldeckel. Es tritt eine rosarote bis ziegelrote Färbung ein. Läßt man die Probe liegen, so zieht der Rückstand Wasser an und wird orange. Erhitzt man wieder, so tritt die Rotfärbung aufs neue ein, und zwar mitunter selbst mit blauer Nuance, ähnlich der Guaninreaktion mit Salpetersäure und Natronlauge[2]).

Physiologische Eigenschaften: Dem freien Inosit kommt keine besondere physiologische Bedeutung zu; es muß sowohl im Tier- als im Pflanzenreich als ein Abfallsprodukt des Phosphorsäurestoffwechsels angesehen werden[3]). Glykogenfreie Hundelebern erzeugen bei der Durchströmung mit Rinderblut, dem Inosit zugesetzt war, keine Milchsäure[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei Anwesenheit von Eisensalzen entstehen bei der Einwirkung von Sonnenlicht reduzierende Substanzen, die eine schwache Naphtoresorcinreaktion geben[5]).

Derivate (Bd. II, S. 561): **Inosittriacetat**[6]) $C_6H_9O_3(O \cdot OC \cdot CH_3)_3$. Entsteht beim Erhitzen von Inosithexaacetat mit 99proz. Alkohol auf 180°. Amorphe Masse; hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, löslich in Aceton, ziemlich löslich in Benzol, wenig löslich in Äther.

Inosithexaacetat wird durch Wasser bei 130° nicht angegriffen, bei 160° aber völlig hydrolysiert[6]). Als 25 g Inosithexaacetat mit 50 ccm einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig 19 Stunden auf 100° erhizt waren, enthielt das Reaktionsgemisch neben erheblichen Mengen Phenol, Jodphenol und amorphen Produkten Isoinosit und ψ-Inosit. Dieselben werden auch aus 25 g Inosithexaacetat und 60 ccm gesättigter Lösung von Salzsäure in Eisessig bei 150—160° in 15 Stunden erhalten; das von Eisessig und Salzsäure unter vermindertem Druck befreite Produkt zerfällt in einen in Wasser leicht löslichen (der Isoinosit und ψ-Inosit enthält) und einen wenig löslichen Teil. Aus letzterem lassen sich durch Fraktionierung mit Alkohol und 80proz. Alkohol folgende Stoffe isolieren[6]):

α-Inositchlorhydrinpentaacetat[6]) $C_{16}H_{21}O_{10}Cl = C_6H_6Cl(OOC \cdot CH_3)_5$. Monokline Krystalle aus Alkohol: $a : b : c = 0{,}7499 : 1 : 0{,}4413$; $\beta = 108° 31'$. Schmelzp. 246—247°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform, leicht löslich in Eisessig. Spez. Gewicht 1,370.

β-Inositchlorhydrinpentaacetat[6]) $C_{16}H_{21}O_{10}Cl$. Trikline Prismen aus 80proz. Alkohol: $a : b : c = 0{,}5451 : 1$ [illegible]?; $\alpha = 95° 49'$; $\beta = 98° 36'$; $\gamma = 85° 39'$. Schmelzp. 109—110°. Spez. Gewicht $D^{17}/_4 = 1{,}350$.

[1]) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **34**, 321—336 [1913].
[2]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 478 [1910].
[3]) Emil Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **30**, 56—98 [1911].
[4]) Siegfried Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **45**, 30—44 [1912].
[5]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 285 [1910].
[6]) Hugo Müller, Journ. Chem. Soc. **101**, 2383—2410 [1912].

γ-Inositchlorhydrinpentaacetat [1] $C_{16}H_{21}O_{10}Cl$. Weiße Krystalle aus 80proz. Alkohol. Schmelzp. 118°.

Inositchlorhydrintriacetat [1] $C_{12}H_{17}O_8Cl = C_6H_6Cl(OH)_2(O \cdot OC \cdot CH_3)_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 145°.

Inositchlorhydrin [1] $C_6H_{11}O_5Cl$. Nadeln mit 2 Mol. Wasser aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 180—185° (nach dem Trocknen bei 110°). Analog entsteht das

Inositbromhydrin [1] $C_6H_{11}O_5Br$. Prismen mit 1 Mol. Wasser aus verdünntem Alkohol, oder wasserfreie Krystalle aus abs. Alkohol. Schmelzp. 170—175°, wird bei 180° schwarz. Leicht löslich in warmem Wasser und siedendem Alkohol.

Inosittetraphosphat [2] $C_6H_{16}O_{18}P_4 = C_6H_6(OH)_2O_4[PO(OH)_2]_4$. Entsteht beim Erhitzen von Inosit mit Phosphorsäure auf 140—160° im Vakuum. Dicke, sirupöse Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. **Bariumsalz** $Ba_2C_6H_{12}O_{18}P_4 + 4\,H_2O$. Weißes, voluminöses, amorphes Pulver.

Inositdipyrophosphat [3] $C_6H_{16}O_{18}P_4 = C_6H_6(OH)_4O_2(P_2O_6H_3)_2$. Entsteht beim Erhitzen von Inosit mit 3 Mol. Pyrophosphorsäure auf 200—220°. Harte, hygroskopische Masse. **Bariumsalz** $Ba_2C_6H_{21}O_{18}P_4$. Weißes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Diinosittripyrophosphat [3] $C_{12}H_{32}O_{41}P_{10} = (P_2O_6H_3)_2 : C_6H_6(OH)_3O_3 \cdot PO \cdot (OH) \cdot O \cdot PO(OH) \cdot C_6H_6(OH)_3O_3 : (P_2O_6H_3)_2$. Entsteht beim Erhitzen von Inosit mit 6 Mol. Pyrophosphorsäure auf 200—220°. Hygroskopische Masse. **Bariumsalz** $Ba_5C_{12}H_{22}O_{41}P_{10}$. Weißes, amorphes Pulver.

Inosithexaphosphorsäureester.

```
                     C/H
                    / \O · OP(OH)2
                   /   \
          H\C/          \C/H
(OH)2PO · O/ |           |\O · OP(OH)2
             |           |                    [4]
          H\C|           |C/H
(OH)2P · O · O/ \       / \O · O · P(OH)2
                 \     /
                   C/H
                    \O · O · P(OH)2
```

Bildung: Bildet sich beim Erhitzen von Phosphorsäure und Inosit auf 120—130°. Durch Verestern von Hexaacetylinosit (Schmelzp. 211°) mit molekularen Mengen Phosphorsäure bei 133—135° unter Durchleiten von Wasserstoff unter quantitativer Abspaltung von Essigsäure [4].

Darstellung: [4] Phosphorsäure (Dichte 1,7) wird mit Inosit in molekularen Mengen unter ständigem Durchleiten von trockner Kohlensäure 2—3 Stunden unter vermindertem Druck auf 120—130° erhitzt. Unter Abspaltung von Wasser findet Veresterung statt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das synthetische Produkt ist ein dicker, ambrafarbener Sirup; in Wasser trübe löslich, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und ist nicht krystallisierbar. Ist in seinen Eigenschaften identisch mit der phosphororganischen Säure aus Pflanzensamen [4]. Die schwach salpetersaure Lösung des Esters gibt mit Ammoniummolybdat einen weißen, nach längerem Kochen gelben Niederschlag. Durch Titration mit Uranylacetat in Gegenwart von Ammoniumacetat wird nur die Hälfte der Phosphorsäure gefunden. Ohne Zusatz von Ammoniumacetat findet keine Fällung statt. Beim Verseifen des Esters durch 8stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 160—180° mit verdünnter Schwefelsäure wird Inosit in quantitativer Menge zurückgewonnen [4].

Derivate: Bariumsalz [4] enthält 3 Mol. Wasser, das unter vermindertem Druck leicht abgespalten wird.

Magnesiumsalz [4] enthält 3 Mol. Krystallwasser, das fest gebunden ist. Mit Magnesiamixtur bildet sich das Magnesiumammoniumsalz von saurer Reaktion gegen Phenolphthalein.

---

[1] Hugo Müller, Journ. Chem. Soc. **101**, 2383—2410 [1912].
[2] R. J. Anderson, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 471—488 [1912].
[3] R. J. Anderson, Journ. of Biol. Chemistry **12**, 97—113 [1912].
[4] A. Contardi, Gazz. chim. ital. **42**, I, 408—418 [1912].

Natriumsalz. [1]) Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen feucht wenig lichtbeständigen, nach dem Trocknen genügend lichtbeständigen, weißen Niederschlag.

Inositphosphorsäureester von Contardi [2]) erwies sich bei der Nachprüfung als ein Gemisch aus Phosphorsäure und Inosit [3]).

Isoinosit. [4])

Mol.-Gewicht: 180,12.

Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$C_6H_{12}O_6$.

Bildung: Entsteht beim Erhitzen von Inosithexaacetat mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig 19 Stunden auf 100° oder mit Chlorwasserstoff in Eisessig 15 Stunden auf 156—160° neben ψ-Inosit. Aus Inosit mit Salzsäure in Eisessig bei 160° neben ψ-Inosit.

Darstellung: Man erhitzt Inosit mit Salzsäure in Eisessig 60 Stunden auf 160° unter Ausschluß von Wasser. Man dampft unter vermindertem Druck ein, hydrolysiert mit siedendem Barytwasser, filtriert, dampft nach Entfernung des Bariums ein, trocknet bei 125° und läßt mit 60 proz. Alkohol stehen, worauf das Isoinosit krystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Krystalle aus heißem Wasser: $a : b : c = 1{,}2390 : 1 : 1{,}0500$; $\beta = 92° 33'$. Schmelzp. 246—250° unter Gasentwicklung nach dem Braunwerden bei 225°. Spez. Gewicht $D^{18}/_4 = 1{,}684$. Oder Krystalle aus kaltem Wasser mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. 100 ccm Wasser lösen bei 18° 25,12 g, bei 100° 43,22 g. Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol, löslich in siedendem 50 proz. Alkohol; die wässerige Lösung ist optisch inaktiv, schmeckt schwach süß und gibt die Scherersche Reaktion.

Derivate: Isoinosithexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O \cdot OC \cdot CH_3)_6$. Aus Isoinosit und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Zinkchlorid. Trikline Prismen aus 80 proz. Alkohol: $a : b : c = 1{,}3705 : 1 : 0{,}7537$; $\alpha = 111° 52'$; $\beta = 87° 4'$; $\gamma = 112° 3'$. Schmelzp. 112°. Spez. Gewicht $D^{19}/_4 = 1{,}266$. 100 ccm gesättigte wässerige Lösung enthalten bei der Siedehitze 0,89%, bei 18° 0,14%; schmilzt unter siedendem Wasser. Leicht hydrolysierbar.

Isoinosittetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_{10} = C_6H_6(OH)_2(O \cdot OC \cdot C_6H_5)_4$. Aus 2 g Isoinosit und 15 ccm Benzoylchlorid bei 6stündigem Erhitzen. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 213°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Benzol, Äther; 100 ccm 90 proz. Alkohols lösen bei Siedetemperatur 1,78 g, bei 18° 0,09 g.

ψ-Inosit. [4])

Mol.-Gewicht: 180,12.

Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$C_6H_{12}O_6$.

Darstellung: Die Mutterlauge des Isoinosits wird mit Alkohol versetzt, wobei ψ-Inosit als Öl abgeschieden wird. Aus dem Öl krystallisiert nach längerem Stehen bei 0° noch Isoinosit aus. Nach längerem Stehen des Öls unter 99 proz. Alkohol krystallisiert der ψ-Inosit.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Pulver; sehr hygroskopisch. Löslich in Wasser in jedem Mengenverhältnis, schwer löslich in Alkohol. Wird aus 50 proz. Alkohol durch Alkohol gefällt. Dem Isoinosit sehr ähnlich. Das Acetat ist amorph.

Quebrachit (Bd. II, S. 569).

Vorkommen: Die frischen Blätter von Grevillea robusta enthalten neben Arbutin mehr als 0,4% Quebrachit, das aus den Rückständen der Arbutingewinnung erhalten werden kann [5]).

---

[1]) A. Contardi, Gazz. chim. ital. **42**, I, 408—418 [1912].

[2]) A. Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 23, 823 [1910].

[3]) P. Carré, Bull. de la Soc. chim. de Paris [4] **9**, 195—199 [1911].

[4]) Hugo Müller, Journ. Chem. Soc. **101**, 2383—2410 [1912].

[5]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 615—617 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 346—349 [1912].

Scyllit[1]) (Bd. II, S. 571).

Identisch mit Cocosit und Quercinit.

Vorkommen: In den Muskeln von Plagiostomen (Acanthias vulgaris) findet sich Scyllit in annähernd derselben Menge[1]) wie in der Leber[2]).

Darstellung: Kann aus den ganzen Fischen von Acanthias vulgaris in gleicher Weise wie aus Cocosblättern isoliert werden[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften[1]): Monokline Krystalle: $a : b : c = 1,7942 : 1 : 0,7656$; $\beta = 117° 12'$. Wird mit Salzsäure in Eisessig nach 70stündigem Erhitzen auf 160° zum Teil in Isoinosit und ψ-Insosit, die teilweise als Acetate erhalten werden, umgewandelt; hierbei entstehen ferner Scyllithexaacetat, niedere Acetate, die auch aus dem Hexaacetat bei 50stündigem Erhitzen mit abs. Alkohol auf 160° entstehen und Scyllitchlorhydrin.

Derivate: Scyllithexaacetat[1]) liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig nach mehrtägigem Erhitzen auf 145—150° dieselben Produkte wie Inosithexaacetat. Unter den Spaltungsprodukten befinden sich Isoinosit und ψ-Inosit.

Scyllitchlorhydrin[1]) $C_6H_{11}O_5Cl$. Aus Scyllit beim Erhitzen mit Salzsäure in Eisessig neben anderen Produkten. Krystalle mit 2 Mol. Wasser aus 60 proz. Alkohol. Schmelzp. 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol, Aceton.

Quercit (Bd. II, S. 574).

Physiologische Eigenschaften: Quercit wird durch bestimmte Varietäten von Pseudomonas aromatica zu Pyrogallol oxydiert; die betreffenden Varietäten lassen sich aus Milch oder Grünmalzextrakt züchten und werden Pseudomonas aromatica var. quercitopyrogallica genannt[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei Anwesenheit von Eisensalzen entstehen bei der Einwirkung von Sonnenlicht reduzierende Substanzen, die eine atypische Naphthoresorcinreaktion geben[5]). Der Quotient $\frac{CO_2}{S}$ ist 1.02[6]).

Derivate: Quercitpentaphosphorsäureester[7]) $C_6H_{17}O_{20}P_5$. Aus 16 g Quercit und 50 g Phosphorsäure (spez. Gewicht 1,7) entsteht nach längerem Erhitzen auf 120° der Ester, welcher als neutrales **Bariumsalz** isoliert wird. Dieser liefert den freien Ester als dichten, gelben Sirup.

Quercitphosphorsäureester von Contardi[8]) erwies sich bei der Nachprüfung als ein Gemisch aus Phosphorsäure und Quercit[9]).

---

[1]) Hugo Müller, Journ. Chem. Soc. **101**, 2383—2410 [1912].

[2]) J. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1821 [1907].

[3]) Hugo Müller, Proc. Chem. Soc. **23**, 219 [1907]; Journ. Chem. Soc. **91**, 1767 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 268.

[4]) M. W. Beijerinck, Verslag d. Kon. Acad. v. Wet., afd. Wis-en Natuurk. **19**, 1092—1103 [1911].

[5]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 285 [1910].

[6]) M. Siegfried u. S. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376—404 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1799.

[7]) A. Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 823—827 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 725.

[8]) A. Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 23, 823 [1910].

[9]) R. Carré, Bull. de la Soc. chim. de Paris [4] **9**, 195—199 [1911].

Glucoside (Bd. II, S. 578).

Von

Géza Zemplén-Budapest.

Einleitung.

Vorkommen: Der Glucosidgehalt nimmt bei denjenigen Pflanzen beträchtlich zu, die man durch Kultivieren im Dunkeln oder durch Bedecken mit Erde der Wirkung des Lichtes entzieht. Das Maximum der Konzentration der Glucoside findet man im Winter in den unterirdischen Organen [1]).

Über den Glucosidgehalt von kultivierten und wilden Enzianwurzeln hat Lochmann Untersuchungen angestellt [2]).

Die Schwankungen des Glucosidgehalts während der Vegetation, die Wanderung dieser Stoffe, ihre Anhäufung in bestimmten Organen während der winterlichen Ruheperiode und ihre häufige Gegenwart in den Samen, lassen es nach Ansicht von W. Russel [3]) nicht zu, die Glucoside als einfache Ausscheidungsprodukte zu betrachten; sie sind, wenn auch nicht eigentliche Reservestoffe, doch bis zu einem gewissen Grade ausnutzbare Produkte der Zelltätigkeit. Der Glucosidgehalt nimmt bei denjenigen Pflanzen beträchtlich zu, die man durch Kultivieren im Dunkeln oder durch Bedecken mit Erde der Wirkung des Lichtes entzieht. Das Maximum der Konzentration der Glucoside findet man im Winter in den unterirdischen Organen [3]).

Darstellung: G. Meillère [4]) empfiehlt zur Abscheidung der Glucoside aus dem Reaktionsgemisch das Kupferacetat. Die Niederschläge bilden sich in der Hitze leichter als in der Kälte [4]).

Die besten Darstellungsmethoden sind immerhin diejenigen, wobei die hydrolytische Spaltung der glykosidspaltenden und oxydativen Enzyme vollkommen ausgeschaltet werden. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich am besten die Behandlung des ganz frischen und möglichst unzerkleinerten Materials mit kochendem Alkohol. Dabei leistet der von Bourquelot und Hérissey vorgeschlagene Apparat vorzügliche Dienste [5]). Bei bitteren Mandeln geht der Gehalt an freier Cyanwasserstoffsäure mit der Reifung beständig zurück, der Gehalt an glucosidischer Blausäure steigt mit dem Wachstum der Cotyledonen. Bei süßen Mandeln verschwindet der Blausäuregehalt proportional dem Fortschritt der Reifung [6]).

Darstellung der Alkoholglucoside: Nach Jacobs [7]) sättigt man eine Lösung oder Suspension von 1 Teil des pulverisierten Zuckers mit 10 T. des trockenen Alkohols unter Kühlung mit Chlorwasserstoff, konzentriert unter vermindertem Druck bei 20°, gießt das Reaktionsgemisch in Alkohol, der einige Kubikzentimeter Essigsäure enthält, entfernt die überschüssige Salzsäure durch Zusatz einer Suspension von Bleicarbonat in etwas Wasser, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, konzentriert unter vermindertem Druck und läßt das Glykosid auskrystallisieren.

---

[1]) W. Russel, Über die Wanderung der Glucoside bei den Pflanzen. Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 1230 [1904].

[2]) Rudolf Lochmann, Pharmaz. Post **43**, 397—400 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 667.

[3]) W. Russel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 1230—1232 [1904].

[4]) G. Meillère, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 300—304 [1907].

[5]) Em. Bourquelot u. H. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 145—149 [1911].

[6]) G. de Plato, Stazioni sperim. Agrarie ital. **44**, 449—458 [1911].

[7]) W. A. Jacobs, Journ. of biol. Chemistry **12**, 427—428 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1652.

Nachweis. Biochemischer Nachweis der Glucoside nach Bourquelot[1]). Alle bis jetzt bekannten, durch Emulsin spaltbaren Glucoside sind linksdrehend und leiten sich von der d-Glucose ab. Demnach kann man das Emulsin als wertvolles Reagens für den Nachweis einer ganzen Gruppe von Glucosiden benutzen.

Nehmen wir eine wässerige Lösung von Salicin. Letzteres ist ein linksdrehendes, nicht reduzierendes Glucosid. Fügt man zu der Lösung Emulsin und wartet eine genügende Zeit, so wird das Salicin durch das Ferment vollständig in d-Glucose und in Saligenin (Salicylalkohol) gespalten. Das erstere Reaktionsprodukt dreht nach rechts, das zweite ist inaktiv. Wenn man diese Lösung des vollständig hydrolysierten Salicins in dem Polarimeter untersucht und dieselbe mit alkalischer Kupferlösung prüft, so wird man beobachten, daß sie rechtsdrehend und reduzierend geworden ist. Da sich derselbe Vorgang bei allen durch Emulsin spaltbaren Glucosiden vollzieht, so ist es klar, daß man, um dieselben in einer wässerigen Lösung vegetabilischen Ursprungs aufzufinden, nur nötig hat, dieser Lösung Emulsin zuzufügen: wenn dann unter dem Einfluß des Enzyms ein Umschlag der ursprünglichen Drehung nach rechts stattfindet und zu gleicher Zeit ein reduzierender Zucker gebildet ist, so enthält die fragliche Lösung eines von diesen Glucosiden.

Der Umschlag der Drehung nach rechts, ebenso wie die Menge der gebildeten Glucose müssen mit der Menge des gespaltenen Glykosids proportional sein. Das Emulsin kann daher auch dazu dienen, um ein Glykosid in den Vegetabilien zu bestimmen.

Wird ein bekanntes Glucosid in einem gegebenen Volum Lösungsmittel gelöst, so bleibt das Verhältnis zwischen den Zahlen der Drehungsänderung nach rechts, die unter dem Einfluß des Emulsins stattgefunden hat, sowie der bei dieser Reaktion gebildeten Glucosemengen konstant. Demnach ist die in 100 ccm Lösung gebildete Glucosemenge, die einem Drehungsrückgang von 1° entspricht, für jedes der bekannten Gluc side leicht zu berechnen. Diese Verhältniszahl ist ein sehr wertvolles Identitätsmerkmal des Glucosids, weil ihre Ermittlung keine Isolierung des Glucosids verlangt.

Nehmen wir an, daß diese Verhältniszahl für jedes der bekannten, durch Emulsin spaltbaren Glucoside bestimmt ist, dann sieht man die großen Vorteile der Methode. Man hat den Nachweis gebracht, daß die zu untersuchenden Organe ein durch Emulsin spaltbares Glucosid enthalten. Um zu erfahren, ob das Glucosid schon bekannt ist oder nicht, wird es genügen, das Verhältnis der beobachteten Drehungsänderung und der durch das Reduktionsvermögen bestimmten gebildeten Glucosemenge zu berechnen, und nachzusehen, ob dieser Wert mit einem der bekannten Glucoside übereinstimmt. Ist dies nicht der Fall, so hat man es mit einem neuen Glucosid zu tun. Zweifellos ist dieses Vorgehen nicht immer berechtigt. Enthält z. B. die fragliche Pflanze mehrere durch Emulsin hydrolysierbare Glucoside, so versagt die Methode. Dasselbe geschieht, wenn die Verhältniszahlen von mehreren, verschiedenen Glucosiden zufällig gleich oder unwesentlich verschieden sind. In diesem Falle wird die genaue Untersuchung der Spaltungsprodukte den Experimentatoren aus der Verlegenheit aushelfen.

Diese Verhältniszahl: der enzymolytische Reduktionskoeffizient[2]) bedeutet die Glucosemenge q in Milligrammen, die in 100 ccm der Lösung frei wird, während das Drehungsvermögen der Lösung in einem Beobachtungsrohr von 2 dm Länge um ein Grad nach rechts umschlägt. Bedeutet dann m das Molekulargewicht des Glucosids und g die aus einem Molekül des Glucosids abspaltbare Glucosemenge, und x die Glucosemenge, die bei einer Drehungsänderung von 1° nach rechts frei wird, so hat man die Gleichung:

$$q = \frac{g\,x}{m} .$$

Bezeichnen wir dann das Drehungsvermögen des Glucosids mit R (die Drehung der Glucose ist bekannt: $[\alpha]_D^{20} = +52{,}5°$) und bedenkt man, daß der Rückgang des Drehungsvermögens um 1° nach rechts aus der Summe der ursprünglichen Drehung des Glucosides: α, und der Drehung α' die der Hydrolyse der Menge x des Glucosides entspricht, sich zusammensetzt, so haben wir eine zweite Gleichung:

$$\alpha + \alpha' = 1° .$$

---

[1]) Em. Bourquelot, Archiv d. Pharmazie **245**, 172 [1907].

[2]) Em. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **23**, 369—375 [1906]; [7] **2**, 241—248 [1910].

Man kann andererseits die Drehung α als Funktion von x berechnen

$$\alpha = \frac{2\,R\,x}{100}$$

und ebenso α' als Funktion von q:

$$\alpha' = \frac{2 \cdot 52{,}5\,q}{100}.$$

Werden die Gleichungen miteinander kombiniert, so erhält man beide q, d. h. das enzymolytische Koeffizit aus der Gleichung:

$$q = \frac{100\,\mathrm{g}}{2\,R\,m + 105\,\mathrm{g}}.$$

Allgemeine physiologische Eigenschaften: Untersuchungen über die verzögernde Wirkung des Hydrochinons, der Gallussäure und des Tannins auf die Hydrolyse des Arbutins, Salicins, Gentiopikrins, Amygdalins, Coniferins und Auculins hat A. A. Fichtenholz[1]) angestellt. Nach 24 Stunden spaltet der Saft von Trametes suaveolens bei 40° etwa 76% Salicin, etwa 65% Amygdalin, etwa 64% Coniferin, Äsculin ebenfalls zum großen Teil und Phloridzin etwa zu 6%. Polyporus igniarius ergab ganz ähnliche Resultate. Das glucosidspaltende Enzym des auf Nadelholz lebenden Polyporus pinicola baut Coniferin verhältnismäßig leicht ab (91%); doch werden auch die anderen Glucoside, z. B. Amygdalin zu 38%, Salicin zu 25%, Äsculin stark hydrolysiert; nur das Phlorrhizin wird so gut wie gar nicht angegriffen[2]). Oocytase beeinflußt nicht die Hydrolyse von β-Glucosiden[3]). Twort[4]) prüfte 43 Glucoside als Nährböden zur Isolierung von tierischen und menschlichen Tuberkelbacillen. Über die Rolle der blausäurebildenden Glucoside in der Pflanzenchemie hat Jorissen[5]) zusammenfassend veröffentlicht.

Stickstofffreie Glucoside (Bd. II, S. 582).

A. Künstliche Glucoside.

Arbinoside.

α-Methyl-l-arabinosid (Bd. II, S. 582).

Physiologische Eigenschaften: Extrakte aus Darmschleimhaut, Pankreasplasma, Nierenplasma und Herzmuskelplasma sind in 1 proz. neutraler Phosphatlösung wirkungslos[6]).

β-Methyl-l-arabinosid (Bd. II, S. 582).

Physiologische Eigenschaften: Extrakte aus Darmschleimhaut, Pankreasplasma, Nierenplasma und Herzmuskelplasma sind in 1 proz. neutraler Phosphatlösung wirkungslos[6]).

Xyloside (Bd. II, S. 584).

α-Methyl-l-xylosid (Bd. II, S. 584).

Physiologische Eigenschaften: Extrakte aus Darmschleimhaut, Pankreasplasma, Nierenplasma und Herzmuskelplasma sind in 1 proz. neutraler Phosphatlösung wirkungslos[6]).

---

[1]) A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 199—205 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1561.

[2]) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **30**, 655—662 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1668.

[3]) T. Brailsford Robertson, Journ. of biol. Chemistry **12**, 163—173 [1912].

[4]) F. W. Twort, Proc. Roy. Soc., Ser. B. **91**, 248 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 376.

[5]) A. Jorissen, Bull. de la Soc. cheim. Belg. **26**, 199—205 [1912].

[6]) P. A. Levene, W. A. Jacobs u. F. Medigreceanu, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 371 bis 380 [1912].

β-Methyl-l-xylosid (Bd. II, S. 584).

Physiologische Eigenschaften: Extrakte aus Darmschleimhaut, Pankreasplasma, Nierenplasma und Herzmuskelplasma sind in 1 proz. neutraler Phosphatlösung wirkungslos [1]).

β-Methyl-d-isorhamnosid.[2])

Mol.-Gewicht: 178,11.

Zusammensetzung: 47,16% C, 7,92% H.

$C_7H_{14}O_5$.

```
        CH · O · CH3
        |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
   H—C—OH             |
     |                O
  OH—C—H              |
     |                |
   H—C————————————————|
     |
   H—C—OH
     |
    CH3
```

Darstellung: 10 g Triacetyl-β-Methyl-d-isorhamnosid werden mit einer Lösung von 30 g Bariumhydroxyd in 500 ccm Wasser etwa 2 Stunden bis zur völligen Lösung auf der Maschine geschüttelt und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man fällt das überschüssige Bariumhydroxyd mit Kohlensäure und verdampft das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation. Mit Alkohol wird der größte Teil der Bariumsalze entfernt, dann das Produkt in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure das Barium genau ausgefällt und das Filtrat verdampft. Der in Alkohol aufgenommene und mit Tierkohle geklärte Rückstand wird verdampft und aus Methyläthylketon umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Als 0,2 g des Glucosids mit 0,05 g Emulsin und 2 ccm Wasser und 5 Tropfen Toluol 22 Stunden bei 37° aufbewahrt waren, betrug die Hydrolyse des Zuckers 50%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln. Schmelzp. 131—132° (korr. 133°), nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist. Der Geschmack ist bitter. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, warmem Aceton und Essigäther, recht schwer in Äther und Petroläther. Reduziert die Fehlingsche Lösung gar nicht. 0,1277 g in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 1,4759; spez. Gewicht $d^{20} = 1{,}019$; $[\alpha]_D^{20} = -55{,}12°$.

Triacetyl-β-methyl-d-isorhamnosid.[3])

Mol.-Gewicht: 304,16.

Zusammensetzung: 51,29% C, 6,63% H.

$C_{13}H_{20}O_8$.

```
                  CH · O · CH3
                  ‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
              H—C—O · OC · CH3            |
                |                         O
CH3 · CO · O · C—H                        |
                |                         |
               HC ————————————————————————|
                |
               HC · O · OC · CH3
                |
               CH3
```

Darstellung: 10 g Triacetylmethylglucosidbromhydrin werden in 100 ccm 50 proz. Essigsäure warm gelöst und unter Schütteln und Erhitzen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen

---

[1]) P. A. Levene, W. A. Jacobs u. F. Medigreceanu, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 371 bis 380 [1912].

[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3767 [1912].

[3]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3766 [1912].

im Laufe von 3/4 Stunden etwa 25 g Zinkstaub zugegeben, bis das Brom vollständig abgespalten wird. Das Filtrat wird unter stark vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand mit Wasser versetzt, abermals verdampft. Behandelt man den Rückstand jetzt mit kaltem Wasser, so bleibt das Glucosid als krystallinische Masse zurück. Ausbeute 4,5 g oder 54% der Theorie. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Ligroin (Siedep. 90—100°) genügt zur völligen Reinigung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beginnt bei 94° zu sintern und schmilzt bei 100° (korr.) vollständig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform, Aceton; ziemlich schwer in kaltem Petroläther und Ligroin; schwer löslich in heißem Wasser. Schöne, farblose Nadeln aus Ligroin oder aus heißem Wasser. 0,1206 g; Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1,2759 g; spez. Gewicht $d^{20°} = 0,818$; $[\alpha]_D^{20} = -20,22°$.

Methyl-d-ribosid.

Physiologische Eigenschaften: Extrakte aus Darmscheimhaut, Pankreasplasma, Nierenplasma und Herzmuskelplasma sind in 1 proz. neutraler Phosphatlösung wirkungslos [1]).

Glucose-Glucoside (Bd. II, S. 587).

α-Methyl-d-glucosid (Bd. II, S. 587).

Bildung: [2]) In einer Lösung, welche pro 100 ccm etwa 20 ccm Methylalkohol und 1 g d-Glucose enthält, durch die Einwirkung von α-Glucosidase der Hefe.

Physiologische Eigenschaften: Das α-Methylglucosid spaltende Ferment ist nur in Oberhefe vorhanden und wirkt am besten bei 31°. Untergärige Hefe enthält nur Invertase, aber keine α-Methylglucosidase [3]). Feuchte, unverletzte Hefe spaltet in Gegenwart von viel Chloroform α-Methylglucosid; die Glucosidspaltung ist mit Saaz-Hefe 25%, während Frohberg-Hefe keine Spaltung bewirkt [4]). α-Methylglucosid wird durch Aspergillus niger nur in geringstem Maße verwertet. Nach Züchtung des Pilzes auf einem Nährboden, der als Kohlenstoffquelle α-Methylglucosid enthält, ließ sich in keiner Weise ein auf α-Methylglucosid eingestelltes Ferment nachweisen [5]). Wird entgegen den Angaben von Dunstan, Henry und Auld [6]) durch Phaseoluntase überhaupt nicht angegriffen [7]). Der Pankreassaft des Hundes greift das Glucosid nicht an, der Darmsaft des Hundes spaltet α-Methylglucosid langsamer als das β-Glucosid. Der Magen- und Darmsaft von Helix pomatia spaltet das β-Glucosid leichter als das α-Glucosid [8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [2]) Schmelzp. 166°. $[\alpha]_D = +156,8°$ (0,1530 g gelöst in 15 ccm Wasser) [1]. Das Drehungsvermögen wird in Gegenwart von Salzen nicht so stark geändert als beim β-Methylglucosid [9]). Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Hydrolyse und nachherige Bildung von Glucoson auf [10]).

Derivate: **ζ-Monomethyl-α-methylglucosid** [11]) $C_6H_{10}O_4(OCH_3)_2$. Aus ζ-Monomethylglucose bei 60stündigem Erhitzen mit 0,25 proz. methylalkoholischer Salzsäure auf 100°. Zäher Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Flüssigkeiten außer Kohlenwasserstoffen. $[\alpha]_D = +99,3°$ ($c = 1,973$ in Alkohol).

---

[1]) P. A. Levene, W. A. Jacobs u. F. Medigreceanu, Journ. of Biol. Chemistry **11**, 371 bis 380 [1912].

[2]) E. Bourquelot, H. Hérissey u. M Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 491—493 [1913].

[3]) Bresson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 485—487 [1910].

[4]) Hans Euler u. Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 92 [1911].

[5]) Arthur W. Dox u Ray E. Neidig, Biochem. Zeitschr. **46**, 397—402 [1912].

[6]) Henry, Dunstan u. Auld, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **79**, 315 [1907].

[7]) Henry E. Armstrong u. Eduard Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 349—367 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**. II, 1064.

[8]) H. Bierry, Compt. rend. de l Acad. des Sc. **149**, 314—316 [1909].

[9]) Walter Hamis Glover, Journ. Chem. Soc. **99**, 379—384 [1911].

[10]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].

[11]) James Colquhoun Irvine u. James Patterson Scott, Journ. of the Chem. Soc. **103** 564—575 [1913].

ε, ζ-l-Benzal-α-methylglucosid [1]) $C_{13}H_{15}O_5(OCH_3)$

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot O \cdot CH_3 . \\ \;| \qquad | \qquad \text{------------}O\text{------------} \\ O \quad O \\ \;\diagdown\diagup \\ CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Aus 50 g α-Methylglucosid sind 300 ccm Benzaldehyd bei 3stündigem Erhitzen auf 145° und 9stündigem Erhitzen auf 160°. Nadeln aus Wasser.

ε, ζ-d-Benzal-α-methylglucosid [1]) $C_{13}H_{15}O_5(OCH_3)$. Nach Abscheidung der l-Verbindung durch Petroläther krystallisiert die Verbindung aus der Lösung in Benzaldehyd. Warzen und Prismen aus Wasser. Schmelzp. 148—149°. $[\alpha]_D^{20} = +96{,}01°$.

ε, ζ-Benzal-β, γ-dimethyl-α-methylglucosid [1]) $C_{13}H_{13}O_3(OCH_3)_3$. Aus 30 g Benzal-l-α-methylglucosid in 80 ccm Aceton, 150 g Methyljodid und 123 g Silberoxyd bei 6stündigem Erhitzen aus dem Wasserbade. Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 122—123°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{20} = +97{,}03°$ in Aceton ($c = 1{,}64$).

β, γ-Dimethyl-α-methylglucosid [1]) $C_6H_9O_3(OCH_3)_3$. Aus ε, ζ-Benzal-β, γ-dimethyl-α-methylglucosid bei 1stündigem Erhitzen einer 10proz. Lösung in 1 proz. wässeriger Salzsäure auf 95°. Krystalle aus Benzol. Schmelzp. 80—82°. Leicht löslich in Wasser und vielen organischen Flüssigkeiten, wenig löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = +142{,}64°$ in Wasser ($c = 5{,}08$).

Triacetyl-methyl-d-glucosid-bromhydrin[2]) (Bd. II, S. 583).

Mol.-Gewicht: 383,07.
Zusammensetzung: 40,74% C, 4,97% H, 20,89% Br.

$C_{13}H_{19}O_8Br$.

$$\begin{array}{rl} & H-C-O-CH_3 \\ & H-C-O-OC \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot O- & C-H \qquad\qquad O\ ^{3)} \\ & H-C-O-OC \cdot CH_3 \\ & C \\ & CH_2Br \end{array}$$

Darstellung: 5 g Acetodibromglucose werden mit 50 ccm Methylalkohol und 3 g Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Das Filtrat wird eingedampft und der krystallinische Rückstand aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 95% der Theorie (4,2 g).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 125—126° (korr. 126—127°). Reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, liefert aber beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren eine stark reduzierende Flüssigkeit. Löst sich leicht in der Kälte in Benzol, Chloroform und Essigäther, etwas schwerer in Alkohol und Äther und unbedeutend schwerer in Petroläther. In kochendem Wasser ebenfalls löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in langen, schönen Nadeln[2]). Bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak entsteht Aminomethylglucosid[4]), bei der Behandlung mit Barytwasser Anhydromethylglucosid[5]). Die Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub führt zu Triacetyl-d-Isorhamnose-β-methylglucosid[3]).

[1]) James Colquhoun Irvine u. James Patterson Scott, Journ. of the Chem. Soc. **103**, 575—586 [1913].
[2]) E. Fischer u. E. F. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 837 [1902].
[3]) E. Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3761 [1912].
[4]) E. Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 132 [1911].
[5]) E. Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 456, 2068 [1912].

β-Methylglucosid (Bd. II, S. 589).

Bildung: Aus Methylalkohol und Glucose mit Hilfe von Emulsin. Dabei nimmt nicht nur die Menge des Glucosids mit steigender Konzentration des Methylalkohols zu, sondern eine Zunahme der Emulsinmenge ist ohne Einfluß auf die Reaktionsgrenze, zu der man mit einem Methylalkohol von bestimmter Stärke gelangt. Es schwankt lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit, die um so größer ist, je mehr Emulsin vorhanden ist [1]. Die Synthese des Methylglucosids in einem Gemisch aus 50 ccm einer 5 proz. Glucoselösung in 70 proz. Methylalkohol und 50 ccm Aceton unter der Einwirkung von 0,4 g Emulsin verläuft zwar langsamer als in einem Gemisch, in welchem das Aceton durch das gleiche Volumen 70 proz. Methylalkohol ersetzt worden war, die Grenze der Reaktion ist aber in beiden Fällen dieselbe [2]. Durch Behandlung von Tetrabenzoyl-β-methyl-d-glucosid mit Natriumäthylat [3].

Darstellung: 10 g Glucose werden in 1 l Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 2 g Emulsin geschüttelt. Das Drehungsvermögen der Lösung beträgt beim Anfang des Versuches im 2-dm-Rohr = +1° 10′, und nach 25 Tagen ist die konstante Enddrehung von −16′ erreicht. Aus diesen Daten kann man schließen, daß 81% der vorhandenen Glucose mit dem Methylalkohol zu β-Methylglucosid vereinigt wurden. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck völlig verdampft und der Rückstand mit Essigäther ausgekocht. Nach einiger Zeit beginnt eine kräftige Krystallisation des Glucosids [4].

Physiologische Eigenschaften: β-Methylglucosid wird durch Aspergillus niger ausgezeichnet verwertet. Nach Züchtung des Pilzes auf einem Nährboden, der als einzige Kohlenstoffquelle β-Methylglucosid enthält, findet sich im Pilzmycel ein Ferment, das das Glucosid schnell und vollständig spaltet [5]. Wird durch Phaseoluntase verhältnismäßig langsam angegriffen [6]. Der Pankreassaft des Hundes wirkt nicht ein, während der Darmsaft des Hundes das Glucosid weit langsamer spaltet als das α-Glucosid. Der Magen- und Darmsaft von Helix pomatia spaltet das β-Glucosid weit leichter als das α-Glucosid [7].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, quadratische Blättchen. Schmelzp. 102—104°; $[\alpha]_D^{18} = -32{,}06°$ (in Wasser, $c = 1{,}6893$) [8]. Das Drehungsvermögen wird in Gegenwart von Salzen stärker verändert als beim α-Methylglucosid [9]. Schmeckt anfangs süß, dann schwach bitter [10].

Derivate: Tetrabenzoyl-β-methyl-d-glucosid [11] $CH_3 \cdot C_6H_7O_6(C_7H_5O)_4 = C_{35}H_{30}O_{10}$. Mol.-Gewicht (610,24). 11 g Benzobromglucose werden mit 300 ccm Methylalkohol aufgekocht, die noch warme Lösung mit 5 g frischem, trockenem Silberoxyd versetzt und 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann werden noch 100 ccm Methylalkohol zugegeben, kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht und filtriert. Das Filtrat scheidet die Verbindung in weißen Nädelchen ab. Ausbeute 7 g. 0,2112 g. Substanz in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht 2,9839 g; $d^{20}/_4 = 1{,}468$; $[\alpha]_D^{20} = +30{,}99$ (±10,3°). Schmelzp. 160—162° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, schwer in Äthylalkohol, noch schwerer in Äther und so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther. Mit Natriumalkoholat wird es in β-Methyl-d-glucosid verwandelt.

---

[1] E. Bourquelot u. E. Verdon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 957—959 [1911].
[2] Em. Bourquelot u. Em. Verdon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1264—1266 [1913]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 482—486 [1913].
[3] Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **383**, 91 [1911].
[4] E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 56, 97 [1912].
[5] Arthur W. Dox u. Ray E. Neidig, Biochem. Zeitschr. **46**, 397—402 [1912].
[6] Henry E. Armstrong u. Eduard Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 349—367 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1064.
[7] H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 314—316 [1909].
[8] E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 86—88 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 56—62 [1912].
[9] Walter Hamis Glover, Journ. Chem. Soc. **99**, 379—384 [1911].
[10] E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 97—103 [1912].
[11] Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **383**, 90 [1911].

Tetra-[tricarbomethoxy-galloyl-]α-methyl-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 1498,43.
Zusammensetzung: 47,25% C, 3,63% H.

$C_{59}H_{54}O_{46}$.

Darstellung: 1 g feingepulvertes, trockenes α-Methyl-d-glucosid, 8,4 g Tricarbomethoxygalloylchlorid (4,5 Mol.), 2,9 g Chinolin und 5 ccm Chloroform werden geschüttelt. Nach wenigen Stunden erfolgt Lösung, wonach die Flüssigkeit 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Nach Verdünnen mit Chloroform wird es, wie bei Penta-[p-carbomethoxyoxybenzoyl-]glucose beschrieben, aufgearbeitet und liefert 6,7 g eines reinweißen, chinolinfreien Produktes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In den äußeren Eigenschaften ist die Substanz der Carbomethoxygalloylglucose sehr ähnlich. 0,1977 g in Acetylentetrachlorid gelöst; Gesamtgewicht 3,2377 g; spez. Gewicht: 1,577; $[\alpha]_D^{20°} = +48,70\ (\pm 0,2°)$.

Galloyl-α-methyl-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 802,24.
Zusammensetzung: 52,35% C, 3,77% H.

$C_{35}H_{30}O_{22}$.

Darstellung: 10 g Tetratricarbmethoxygalloyl-α-methylglucosid werden, wie bei der Darstellung von Pentagalloylglucose beschrieben, verseift, zum Schluß aber die fast neutrale wässerige Lösung nicht zur Trockne gebracht, sondern nur auf etwa 10 ccm konzentriert mit insgesamt 300 ccm Essigäther in mehreren Portionen ausgeschüttelt. Dieser Auszug wird mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen, dann unter vermindertem Druck verdampft, der zurückbleibende Sirup in 20 ccm Wasser gelöst, auf die Hälfte eingeengt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 3,7 g oder 69% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr helle, amorphe Masse. Löst sich in Wasser mit sehr geringer Trübung, die aber durch Tierkohle leicht zu entfernen ist. In trockenem Zustand erweicht sie von etwa 130° an und zersetzt sich von 140° ab unter langsamer Gasentwicklung. 0,076 g in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 1,8048 g; spez. Gewicht 1,017; $[\alpha]_D^{20°} = +26,39°\ (\pm 0,5°)$. Mit Arsensäure zeigt es bei genügender Konzentration der alkoholischen Lösung die bei der Pentagalloylglucose beschriebene Erscheinung. Im Geschmack, sämtlichen Fällungsreaktionen und der Löslichkeit gleicht es sehr der Pentagalloylglucose.

α-Äthyl-d-glucosid (Bd. II, S. 590).

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf β-Äthylglucosid [2]). Durch Einwirkung von Hefeextrakt auf Glucose und Äthylalkohol.

Darstellung: Durch Isomerisierung von 10 g auf biochemischem Wege dargestelltes β-Äthylglucosid, gelöst in 250 ccm alkoholischer 28 proz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 4 Tagen und Entfernen des unverändert gebliebenen β-Äthyl-d-glucosids durch Emulsin [3]). Durch Einwirkung von 200 ccm einer 10 proz. wässerigen, bei 33° bereiteten Maceration von untergäriger Bierhefe, auf 200 ccm 10 proz. Glucoselösung, 48 g Wasser, 200 ccm 90 proz. Alkohol und 1352 ccm 30 proz. Alkohol bei 15—18° im Laufe von etwa 20 Tagen. Ausbeute 33%.

Physiologische Eigenschaften:[4]) Wird in wässeriger Lösung durch eine wässerige Maceration von untergäriger Bierhefe (α-Glucosidase) leicht hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften[4]): $[\alpha]_D = +150,64°$.

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 934 [1912].

[2]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1737—1739 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 13—18 [1912].

[3]) E. Bourquelot, H. Hérissey u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 145—154 [1913].

[4]) E. Bourquelot, H. Hérissey u. M. Bridel, Compt. rend. del' Acad. des Sc. **156**, 168—170 [1912].

β-Äthyl-d-glucosid (Bd. II, S. 591).

Bildung: Bildet sich bei der Einwirkung von Emulsin auf d-Glucose in Äthylalkohol gelöst[1])[2]). Die gemeinsame Grenze der synthetisierenden und hydrolysierenden Wirkung des Emulsins schwankt mit der Konzentration des Alkohols. In dem Maße, wie der Alkohol verdünnt wird, nimmt die Hydrolyse an Geschwindigkeit zu, die Hydrolyse ab[3]). Bourquelot und Coirre[4]) haben 0,2 bzw. 0,4 g Emulsin bei 30° auf Lösungen von 1 g Glucose in 100 ccm Alkohol von verschiedener Stärke einwirken lassen und gefunden, daß die Emulsinmenge auf den Gleichgewichtszustand zwischen der synthetisierenden und hydrolysierenden Wirkung des Emulsins ohne Einfluß ist. Die größere Menge Emulsin bewirkt lediglich im Anfang eine Beschleunigung der Reaktion, die im weiteren Verlauf derselben sich verlangsamt und sodann mit der durch die geringere Emulsinmenge bewirkten Reaktionsgeschwindigkeit zusammenfällt[4]).

Darstellung: Man läßt auf eine Lösung von Glucose in 85 proz. Alkohol Emulsin einwirken, bis das Drehungsvermögen der Flüssigkeit konstant wird. Jetzt dampft man unter vermindertem Druck ein und zieht den Rückstand mit heißem Essigäther aus. Die Synthese wird durch ständiges Rühren des Reaktionsgemisches wesentlich beschleunigt[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Äußerst hygroskopische, verfilzte Nadeln. Schmelzp. 73°. $[\alpha]_D = -33{,}38°$ (in Wasser, $c = 2{,}1466$)[6]). Schmeckt anfangs schwach süß, dann bitter[7]). Geht bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in α-Äthylglucosid über[5]).

α-Propyl-d-glucosid.

Darstellung:[8]) Aus Glucose in 15 proz. Propylalkohollösung mit Hilfe von untergäriger, an der Luft getrockneter Bierhefe.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch α-Glucosidase leicht hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[8]) Geruchlose, schwach bitter schmeckende, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton. $[\alpha]_D = +140{,}8°$ in Wasser ($c = 1{,}136$). Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aceton und Essigäther.

β-Propyl-d-glucosid (Bd. II, S. 591).

Darstellung: Läßt man Emulsin auf d-Glucose in Propylalkohol in Gegenwart von etwa 15% Wasser einwirken, so entsteht das Glucosid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, nicht reduzierende Krystallbüschel; $[\alpha]_D = -34{,}9°$[6]). Schmeckt ausgesprochen bitter[9]). Das reine Glucosid ist nicht hygroskopisch. Schmelzp. 103° (korr.) $[\alpha]_D = -38° 68'$ in Wasser ($c = 2{,}068$)[10]).

---

[1]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1375—1378 [1912].

[2]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 569—573 [1912].

[3]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 319—322 [1912].

[4]) E. Bourquelot u. J. Coirre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 643—646 [1913]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 236—240 [1913].

[5]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1737—1739 [1912] Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 13—18 [1912].

[6]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 86—88 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 56—62 [1912].

[7]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 97—103 [1912].

[8]) Em. Bourquelot, H. Hérissey u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1493—1495 [1913]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 525—529 [1913].

[9]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 97—103 [1912].

[10]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].

β-Isopropyl-d-glucosid (Bd. II, S. 591).

Mol.-Gewicht: 222,14.
Zusammensetzung: 48,50% C, 8,17% H.

$$C_9H_{18}O_6.$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Darstellung: [1]) Aus Glucose Isopropylalkohol durch die Einwirkung von Emulsin.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch Emulsin rasch hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [1]) Geruchlose, hygroskopische, bitter schmeckende Nadeln aus Essigäther. Schmelzp. 123—125° (korr.). $[\alpha]_D^{18} = -36,3°$ ($c = 2,0666$) Löslich in Wasser, Essigäther. $[\alpha]_D = -36° 29'$ ($c = 2,0666$). Reduziert schwach Fehlingsche Lösung. Das nicht reduzierende Glucosid würde ein $[\alpha]_D$ von $= -38,7$ besitzen [2]).

β-n-Butyl-d-glucosid[3]) (Bd. II, S. 591).

Mol.-Gewicht: 236,16.
Zusammensetzung: 50,81% C, 8,54% H.

$$C_{10}H_{20}O_6.$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Bildung: Aus Glucose, n-Butylalkohol, mit Wasser gesättigt, und Emulsin.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch Emulsin rasch gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, geruchlose, stark hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack. $[\alpha]_D = -35,4°$ (in 2,117 proz. wässeriger Lösung). Reduziert vermutlich infolge unzureichender Reinigung schwach Fehlingsche Lösung. Ist in reinem Zustande nicht hygroskopisch [4]).

β-Isobutyl-d-glucosid[3]) (Bd. II, S. 591).

Mol.-Gewicht: 236,16.
Zusammensetzung: 50,81% C, 8,54% H.

$$C_{10}H_{20}O_6.$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ | \\ CH \\ / \ \backslash \\ CH_3 \ CH_3 \end{array}$$

Bildung: Aus Glucose, Isobutylalkohol mit Wasser gesättigt und Emulsin.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch Emulsin gespalten.

---

[1]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 854—857 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 442—445 [1912].

[2]) Em. Bourquelot u. M. Bridel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].

[3]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 437—439 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 193—199 [1912].

[4]) Em. Bourquelot u. M. Bridel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geruchlose, nicht hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack. Schmelzp. 99—100°; $[\alpha]_D = -34{,}96°$ in 2,6693 proz. wässeriger Lösung. Eigenschaften sonst wie bei β-n-Butylglucosid. Schmelzp. 113,5° (korr.); $[\alpha]_D = -39° 18'$ ($c = 2{,}1693$) [1]).

β-Isoamyl-d-glucosid (Bd. II, S. 592).

Mol.-Gewicht: 250,18.

Zusammensetzung: 52,76% C, 8,85% H.

$$C_{11}H_{22}O_6.$$

Darstellung: [2]) Aus Glucose und Isoamylalkohol durch die Einwirkung von Emulsin.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch Emulsin rasch hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [2]) Geruchlose, nicht hygroskopische, unangenehm bitter schmeckende Nadeln aus Essigäther. Schmelzp. 99—100° (korr.). $[\alpha]_D^{17} = -36{,}4°$ ($c = 2{,}1973$).

β-Cetyl-d-glucosid. [3])

Mol.-Gewicht: 404,35.

Zusammensetzung: 65,29% C, 10,97% H.

$$C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 = C_{22}H_{44}O_6.$$

Darstellung: 1,5 g Tetracetyl-β-cetyl-d-glucosid werden in 80 ccm Alkohol gelöst, 3,5 ccm einer 10 proz. Natronlauge zugegeben und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen und Zusatz von 400 ccm Wasser fällt das Glucosid als sehr feine, schlecht filtrierbare Masse aus. Es wird abzentrifugiert und nach dem Absaugen und Trocknen aus 5 ccm Essigäther umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Die völlige Reinigung geschieht durch Lösen am Rückflußkühler in 250 ccm Äther.

Physiologische Eigenschaften: Wird infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser durch Emulsin nicht angegriffen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine biegsame Nädelchen aus Essigäther; glänzende, dendritförmig verwachsene farblose Nadeln. Gegen 78° beginnt es zu sintern. Bei etwa 110° schmilzt es zu durchsichtigen Tröpfchen, die gegen 145° zu einer farblosen Flüssigkeit mit deutlichem Meniscus zusammenfließen. Ist geschmacklos. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, etwas schwerer in Essigäther, noch schwerer in Äther, so gut wie unlöslich in Wasser und in Petroläther. Von verdünnten Mineralsäuren wird es infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser nicht angegriffen. Wird das Glucosid mit Eisessig und einigen Tropfen konz. Salzsäure auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt, so tritt Hydrolyse ein. 0,2142 g in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 5,6301 g; $d^{24}/_4 = 0{,}7937$; $[\alpha]_D^{24} = -22{,}02°$ ($\pm 0{,}3°$).

Derivate: Tetracetyl-β-cetyl-d-glucosid $C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_6H_7O_5 \cdot (C_2H_3O)_4 = C_{30}H_{52}O_{10}$. Mol.-Gewicht: 572,42. 10 g Acetobromglucose und 10 g Cetylalkohol werden in 100 ccm Äther gelöst und mit 5 g frisch dargestelltem, trockenem Silberoxyd 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Man filtriert durch ein mit Kieselgur gedichtetes Filter und verdampft den Äther. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen. Es wird zerkleinert, mit Wasser angerührt, abgepreßt und diese Operation wiederholt, bis das Produkt Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert. Man treibt jetzt den überschüssigen Cetylalkohol mit Wasserdampf ab (24 Stunden). Das zurückbleibende gelbbraune Öl erstarrt langsam beim Erkalten. Es wird durch Ausäthern von dem Wasser getrennt. Der Ätherrückstand wird 4 mal aus je 30 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4,6 g. Seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt nach geringem Sintern 71—73° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol, etwas schwerer in kaltem Methylalkohol und Petroläther, leicht in heißem. 0,0871 g Substanz in Alkohol gelöst. Gesamtgewicht 4,7006 g. $d^{20}/_4 = 0{,}7947$; $[\alpha]_D^{20} = -19{,}69°$ ($\pm 1{,}3°$).

---

[1]) Em. Bourquelot u. M. Bridel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].

[2]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 854—857 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 442—445 [1912]; Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].

[3]) E. Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **383**, 79 [1911].

α-Allylglucosid.

Mol.-Gewicht: 220,13.
Zusammensetzung: 49,06% C, 7,33% H.

$C_9H_{16}O_6$.

Darstellung: [1]) Aus Glucose in 15 proz. wässeriger Allylalkohollösung durch Einwirkung von untergäriger, getrockneter Bierhefe.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch α-Glucosidase leicht hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [1]) Farblose, mikroskopische, geruchlose, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton. Schmelzp. 85—90°; $[\alpha]_D = +131,72°$ in Wasser ($c = 1,1766$). Leicht löslich in Wasser. Schmeckt süßlich, unangenehm.

β-Allylglucosid. [2])

Mol.-Gewicht: 220,13.
Zusammensetzung: 49,06% C, 7,33% H.

$C_9H_{16}O_6$.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Bildung: Aus Glucose, mit Wasser gesättigtem Allylalkohol und Emulsin. Entsteht bei der Verseifung der Triacetylverbindung mit Baryt [3]).

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch Emulsin gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, geruchlose, hygroskopische, bitter schmeckende Krystalle aus Aceton. Schmelzp. 97° (korr.); $[\alpha]_D = -40,34°$ in 2,4786 proz. wässeriger Lösung. Schmelzp. 102—103°; $[\alpha]_D^{20} = -42,3°$ [1]). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in Aceton und Essigäther, wenig löslich in Äther. Übriges Verhalten wie bei n-Butyl-d-Glucosid. Ist in reinem Zustande nicht hygroskopisch. $[\alpha]_D = -42,18°$ ($c = 1,9946$) [4]).

Derivate: Allyltetracetyl-d-glucosid. Aus Allylalkohol und Acetobromglucose bei Gegenwart von Silbercarbonat. Schmelzp. 88—89°; $[\alpha]_D^{21} = -26,3°$. Der Acetylkörper addiert leicht Brom. Das Dibromid schmilzt bei 87—88° und hat $[\alpha]_D^{21} = -11,4°$. Bei der Behandlung mit Basen verliert es nicht allein die Acetylgruppen, sondern auch Bromwasserstoff und verwandelt sich in Monobromallyl-d-glucosid [3]).

β-Glykol-d-glucosid [5]) (Bd. II, S. 592).

Mol.-Gewicht: 224,13.
Zusammensetzung: 42,83% C, 7,20% H.

$C_8H_{16}O_7$.

5 g Tetraacetyl-β-glykol-d-glucosid werden mit 20 g krystallisiertem Barythydrat in 300 ccm Wasser gelöst und 24 Stunden bei g wöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Man leitet jetzt bis zur neutralen Reaktion Kohlensäure ein, filtriert heiß und fällt nach dem Abkühlen den Rest des Baryts quantitativ mit Schwefelsäure. Nach dem Verdampfen des Filtrates unter vermindertem Druck bleibt das Glucosid als farbloser Sirup zurück. Man löst ihn in nicht zuviel abs. Alkohol, versetzt mit Essigäther bis zur beginnenden Trübung und läßt das

---

[1]) Em. Bourquelot, H. Hérissey u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1493—1495 [1913]; Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **4**, 525—529 [1913].
[2]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 437—439 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 193—199 [1912].
[3]) Emil Fischer u. Josef Severin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2474 [1912].
[4]) Em. Bourquelot u. M. Bridel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].
[5]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2529 [1910].

nur locker verschlossene Gefäß stehen. Nach Wochen scheidet sich das Glucosid in ziemlich derben Krystallen. Impfen befördert stark die Krystallisation. Ausbeute 1,5 g. Zur völligen Reinigung löst man in wenig Wasser, läßt im Vakuumexsiccator zum Sirup verdunsten, nimmt dann mit wenig Alkohol auf und impft. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Schmelzpunkt ziemlich scharf 136—137° (korr. 137—138°). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, noch schwerer in Essigäther, Äther und Benzol. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht und wird durch heiße Mineralsäuren rasch hydrolysiert. Schmeckt süß und hinterher bitter. Nach 23 Stunden wird das Glucosid in 5 proz. Lösung durch Emulsin bei 37° bis 90% gespalten.

Tetraacetyl-β-glykol-d-glucosid[1]).

Mol.-Gewicht: 392,19.
Zusammensetzung: 48,96 %C, 6,17% H.

$$C_{16}H_{24}O_{11}.$$

20 g frisch destilliertes Glykol und 6 g reine Acetobromglucose werden unter Zusatz von 7,2 g frisch gefälltem und über Phosphorpentoxyd getrocknetem Silbercarbonat in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nachdem die Hauptreaktion (Kohlensäureentwicklung) nach etwa 1 Stunde vorüber ist, wird noch 1—2 Stunden geschüttelt und abgesaugt. Der Rückstand enthält neben den Silberverbindungen den größten Teil des Acetylkörpers. Dieser wird mit heißem Alkohol ausgelaugt. Verdampft man die alkoholischen Auszüge unter vermindertem Druck, so bleibt der Acetylkörper krystallinisch zurück und wird durch mehrmaliges Umlösen aus heißem Wasser gereinigt. Eine weitere, aber ziemlich geringe Menge des Acetylkörpers kann man durch wiederholtes Ausäthern der ersten Glykol-Mutterlauge gewinnen. Die Gesamtausbeute an reinem Acetylkörper ist 2,5 g oder 45% der Theorie. Nebenher entsteht ein nicht krystallisierender Sirup, der auch ein Glucosidacetat, vielleicht stereoisomer mit dem ersten Acetylkörper, zu sein scheint. Große, farblose, ziemlich derbe Prismen. Schmelzp. 100—102° (korr. 101—103°). Relativ leicht löslich in Wasser, warmem Benzol, Essigäther und Äther, sehr schwer löslich in Petroläther. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. $[\alpha]_D^{16}$ in wässeriger Lösung = —26,23°; 0,1438 g; Gesamtgewicht 3,0512, spez. Gewicht 1,012.

Glycerin-d-glucosid (Bd. II, S. 592).

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von Emulsin auf Glycerin und d-Glucose[2]).

β-d-Glucosidoglykolsäure[3]) (Glykolsäure-d-glykosid) (Bd. II, S. 592).

Mol.-Gewicht: 238,11.
Zusammensetzung: 40,32% C, 5,93% H.

$$C_8H_{14}O_8.$$

```
H—C———O·H2C
 |‾‾‾‾‾‾‾‾   |
H—C—OH  |   COOH
  |     O
OH—C—H  |
  |     |
H—C—————
  |
H—C—OH
  |
 CH2·OH
```

[1]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2528 [1910].
[2]) J. H. van't Hoff, Sitzungsberichte d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissenschaften Berlin **1910**, 963—970.
[3]) Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **383**, 83—88 [1911].

Darstellung: Man schüttelt 4 g Tetracetyl-β-d-glucosidoglykolsäureäthylester mit 300 ccm $^1/_5$ n-Barytwasser 20 Stunden. Man entfernt jetzt den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein und schüttelt das Filtrat mit kaltem Methylalkohol (4 mal 10 ccm) kocht endlich mit heißem Methylalkohol mehrmal aus. Die vereinigten kalten Auszüge geben beim Versetzen mit 150 ccm abs. Äther einen geringen flockigen Niederschlag; das Filtrat wird jetzt mit 300 ccm Äther versetzt, wobei die Glykosidoglykolsäure als langsam krystallisierendes Öl ausfällt. Ausbeute 1,35 g. Aus den heißen Auszügen werden noch 0,2 g erhalten.

Physiologische Eigenschaften: Von Emulsin wird weder die freie Säure noch ihr Calciumsalz angegriffen. Das Amid wird durch Emulsin ziemlich rasch gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Drusen vereinigte Blättchen. Schmelzp. 165—167° (korr.). Schmeckt ziemlich stark sauer, etwa wie Äpfelsäure, und ist in Wasser sehr leicht löslich. Leicht löslich in heißem Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, schwer bis unlöslich in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. 0,1683 g Substanz in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 1,8733 g, $d^{21}/_4 = 1{,}032$; $[\alpha]_D^{21^\circ} = -44{,}11^\circ$ ($\pm$ 0,2°). Die konz. Lösung wird durch eine 10 proz. Lösung von zweifach basischem Bleiacetat nicht gefällt. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Durch einstündiges Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade wird sie hydrolysiert. Die bisher untersuchten Salze sind alle leicht löslich und amorph, außer dem Natriumsalz.

Derivate: Natriumsalz $C_8H_{13}O_8Na$. Mol.-Gewicht: 260,10. 0,5 g Säure werden in 10 ccm Methylalkohol heiß gelöst und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit methylalkoholischer Natronlauge versetzt. Das Filtrat scheidet nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank mikroskopische, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Blättchen aus. Ausbeute 0,3 g. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

Tetracetyl-β-d-glucosidoglykolsäureäthylester $(C_2H_3O)_4 \cdot C_6H_7O_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 = C_{18}H_{26}O_{12}$. Mol.-Gewicht: 434,21. Man übergießt 65 g Acetobromglucose mit 100 g Glykolsäureäthylester[1]). Zu dieser Mischung setzt man unter Kühlen 32 g frisch gefälltes trockenes Silberoxyd in mehreren Portionen. Nach etwa 10 Minuten, wenn die Flüssigkeit sich nicht mehr erwärmt, wird noch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und das Filtrat mit der 3 fachen Menge Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Öl erstarrt im Eisschrank nach 1 Stunde krystallinisch. Die Silberverbindungen enthalten ebenfalls noch Substanz, die mit Alkohol extrahiert wird. Die Niederschläge werden in 150 ccm Alkohol gelöst, nach eintägigem Stehen im Eisschrank krystallisiert der Ester aus. Ausbeute 37 g; die Mutterlaugen liefern noch 4 g. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt nach geringem Sintern bei 83—84° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform, etwas schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther. Die wässerige Lösung reagiert nach kurzem Kochen sauer. 0,1273 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 5,6408 g; $d^{23}/_4 = 0{,}7940$; $[\alpha]_D^{23} = -40{,}21$ ($\pm$ 0,50).

β-d-Glucosidoglykolsäureamid $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CONH_2 = C_8H_{15}O_7N$. Mol.-Gewicht: 237,13. Man sättigt eine Lösung von 12 g Tetracetylglucosidoglykolsäureäthylester in 18 ccm Methylalkohol mit Ammoniak, läßt 24 Stunden im Eisschrank stehen, dampft dann unter vermindertem Druck ein und löst den Rückstand in 30 ccm heißem abs. Alkohol. Beim Abkühlen und Reiben krystallisiert die Verbindung in kleinen, zu Krusten vereinigten Drusen. Ausbeute 5,4 g. Zur Reinigung wird aus etwa 60 Teilen Alkohol umkrystallisiert. Schön ausgebildete sechsseitige Prismen. 0,1252 g in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 1,2751; $d^{18}/_4 = 1{,}034$; $[\alpha]_D^{18} = -43{,}24^\circ$ ($\pm$ 0,2). Beginnt gegen 162° zu sintern und schmilzt bei 167° (korr.). Schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol, schwer bis unlöslich in den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es leicht hydrolysiert. Verschiedene Versuche, die Amidgruppe durch Wasserentziehung in Nitril zu verwandeln und so den Stammvater des Amygdonitrilglucosids zu erhalten, sind bisher erfolglos geblieben. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man statt des acetylierten Nitrils ein Produkt $C_{18}H_{25}O_{12}N$. Mol.-Gewicht: 447,21. Reinweiße Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt nicht scharf bei 146—149° (korr.), dessen Analyse am besten auf ein **Pentacetat des Glucosidoglykolsäureamids** stimmt. Der Körper ist sehr leicht löslich in Essigäther und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und sehr schwer

---

[1]) Emil Fischer u. A. Speier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3256 [1895].

in Petroläther und Ligroin. In kaltem Wasser ist er nur wenig löslich, durch heißes wird er ziemlich rasch zerstört. Durch 20stündiges Stehen mit überschüssigem methylalkoholischem Ammoniak wird in Glucosidglykolsäureamid zurückverwandelt.

β-Benzyl-d-glucosid[1]) (Bd. II, S. 593).

Mol.-Gewicht: 270,14.
Zusammensetzung: 57,75% C, 6,72% H.

$$C_7H_7 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 .$$

Darstellung: 4 g Tetracetylbenzylglucosid werden mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 240 ccm Wasser 16 Stunden geschüttelt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol mehrmals ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Auszüge eingedampft. Der Sirup erstarrt bald krystallinisch und wird aus Essigäther umkrystallisiert. Ausbeute 2,1 g. Die Mutterlauge gibt auf vorsichtigen Zusatz von Petroläther noch 0,3 g. Um ein völlig aschefreies Präparat zu gewinnen, wird es mittels des Soxhletapparates aus Äther umkrystallisiert. Die Verseifung des Tetraacetylkörpers kann auch mittels Ammoniak geschehen. 1 g Tetraacetylkörper wird mit 65 ccm 2,5proz. Ammoniak und 20 ccm Alkohol 10 Stunden geschütteltl unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit Essigäther ausgekocht, Ausbeute 0,23 g [1]). Die Darstellung kann auch aus mit Wasser gesättigtem Benzylalkoho. und Glucose mit Emulsin erfolgen [2]).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin leicht gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,1545 g Substanz; Gesamtgewicht 3,5474 g. $d^{20}/_4 = 1{,}012$; $[\alpha]_D^{20} = -55{,}59°$ ($\pm 0{,}4°$) in wässeriger Lösung. Schmelzp. 123—125° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Essigäther und Aceton, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt es in langen Nadeln zurück. Aus wenig Essigäther krystallisiert es in feinen, wasserhaltigen Nädelchen. Aus der kalten Lösung in Essigäther fällt das reine Glucosid durch Petroläther sofort krystallinisch, das unreine erst ölig und erstarrt dann. Es ist geruchlos, schmeckt stark bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch heiße Mineralsäuren wird es rasch hydrolysiert [1]). Geruchlose, nicht hygroskopische Nadeln von unangenehmem, sehr bitterem Geschmack aus Essigäther. Schmelzp. 106°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Essigäther, fast unlöslich in Äther; $[\alpha]_D$ in 1,255proz. wässeriger Lösung = $-49{,}78°$ [2]). $[\alpha]_D = -53{,}69°$ ($c = 1{,}255$) [3]).

Derivate: Tetracetyl-β-benzyl-d-glucosid $C_7H_7 \cdot C_6H_7O_6 \cdot (C_2H_3O)_4 = C_{21}H_{26}O_{10}$. Mol.-Gewicht: 438,2. 6 g Acetobromglucose werden in 80 ccm trockenem Äther gelöst, 30 g Benzylalkohol und 4 g frisches getrocknetes Silberoxyd zugegeben und 2—3 Stunden geschüttelt. Aus dem Filtrat wird der Äther verdampft und der überschüssige Benzylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Es bleibt ein gelblich gefärbtes Öl, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Rohprodukt wird aus 50proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4,6 g oder 72% der Theorie durch Aufarbeiten der Mutterlaugen. Weiße, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt nicht scharf zwischen 96 und 101° (korr.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Äthylalkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Petroläther und Ligroin. 0,1094 g in Alkohol gelöst, Gesamtgewicht 5,2800 g; $d^{22}/_4 = 0{,}7945$; $[\alpha]_D^{22} = -49{,}51°$ ($\pm 0{,}6°$).

---

[1]) Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **383**, 71—74 [1911].

[2]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 523—524 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 298—301 [1912].

[3]) Em. Bourquelot u. M. Bridel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].

Triacetyl-benzyl-glucosid-bromhydrin.[1])

Mol.-Gewicht: 459,10.
Zusammensetzung: 49,66% C, 5,05% H, 17,41% Br.

$C_{19}H_{23}O_8Br$.

```
                                               CH
               H—C———O———CH₂·C⟋ ⟍CH
                 |⟍                        |    HC|   |
               H—C—O·OC·CH₃  | HC⟍ ⟋CH
                 |                         O     CH        ²)
CH₃·CO·O—C—H                    |
                 |                         |
               H—C———————
                 |
               H—C—O·OC·CH₃
                 |
                CH₂·Br
```

Darstellung: Wird erhalten wie die entsprechende Mentholverbindung aus Acetodibromglucose und Benzylalkohol. Ausbeute 75% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern bei 141° (korr.). 0,2060 g Substanz in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht 2,9441 g; spez. Gewicht 1,464; $[\alpha]_D^{20} = -46,76°$.

2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid.[3])

Mol.-Gewicht: 492,86.
Zusammensetzung: 29,22% C, 2,66% H, 48,65% Br.

$C_{12}H_{13}O_6Br_6$.

```
      CBr
HC⟋ ⟍C·O·C₆H₁₁O₅
BrC⟍ ⟋CBr
      CH
```

Darstellung: 20 g 2, 4, 6-Tribromphenoltetracetyl-d-glucosid werden in 20 g Acetylkörper mit ungefähr 70 ccm flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei 20—25° geschüttelt, wobei langsam Lösung erfolgt. Nach 40 Stunden wird das Ammoniak nach Öffnen des Rohres verdunstet und der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Ausbeute 11 g oder 73,7% der Theorie. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus heißem Amylalkohol.

Physiologische Eigenschaften: 0,5 g Glucosid in 100 ccm Wasser waren nach 3tägigem Aufbewahren bei 37° in Gegenwart von Toluol zu 80% gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,1942 g in Pyridin (Kahlbaum I) gelöst; Gesamtgewicht 2,3132; spez. Gewicht 1,023; $[\alpha]_D^{26} = -23,29°$. Feine, farblose Nadeln. Schmelzpunkt nach kurz vorhergehendem Sintern 207—208° (korr.) zu einer schwachbraunen Flüssigkeit; zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung. Schmeckt sehr bitter. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol, recht schwer in Äther, Essigäther und Petroläther; von kochendem Wasser wird es in erheblicher Menge aufgenommen. Erwärmt man es mit verdünnter Lauge, so löst es sich ziemlich rasch; die Flüssigkeit färbt sich etwas gelb und bleibt beim Abkühlen klar. Säuert man jetzt an, so entsteht sofort ein starker Niederschlag von Tribromphenol. Durch Alkali wird demnach das Glucosid offenbar in Tribromphenol und Zucker gespalten. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird es ebenfalls leicht hydrolysiert.

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 463 [1912].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].
[3]) Emil Fischer u. Hermann Strauss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2472 [1912].

2, 4, 6-Tribromphenoltetracetyl-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 660,93.
Zusammensetzung: 36,31% C, 3,20% H, 36,28% Br.

$$C_{20}H_{21}O_{10}Br_3.$$

Darstellung: 50,2 g Tribromphenol ($1^1/_4$ Mol.) werden in 152 ccm Normalnatronlauge ($1^1/_4$ Mol.) gelöst, eine Lösung von 50 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 500 ccm Äther zugefügt und 8 Stunden bei 20—24° geschüttelt. Nach Einengen des Äthers auf etwa 100 ccm krystallisiert das Produkt und wird aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 32 g oder 40% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,3534 g in Pyridin (Kahlbaum I) gelöst, Gesamtgewicht 3,7126 g; spez. Gewicht 1,016, $[\alpha]_D^{25°} = -8,89°$. Lange, biegsame Nadeln. Sintert bei 190° (korr. 192°) und schmilzt bei 193—194° (korr. 195—196°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther, sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

Tetra-(tribenzoylgalloyl-)tribromphenol-d-glucosid.[2])

Mol.-Gewicht: 2349,4.
Zusammensetzung: 63,34% C, 3,30% H, 10,21% Br.

$$(C_{28}H_{17}O_7)_4 \cdot C_6H_7O_6 \cdot C_6H_2Br_3 = C_{124}H_{77}O_{34}Br_3.$$

```
                         H · C · O · C6H2Br3
                         H · C · O · OC · C6H2 · (C6H5 · COO)3   O
(C6H5 · COO)3 · C6H2 · CO · OC · H                               |
                           HC————————————————————————————————————
                         H · C — O · OC · C6H2 · (C6H5 · COO)3
                           CH2 · O · OC · C6H2 · (C6H5 · COO)3
```

Darstellung: 5,08 g Tribenzoylgalloylchlorid (5 Mol.) und 1,32 g sorgfältig getrocknetes Chinolin (5 Mol.) werden in 15 ccm trockenem, alkoholfreiem Chloroform gelöst, dann 1 g (1 Mol.) Tribromphenolglucosid[1]) zugefügt und geschüttelt, bis nach etwa 30 Stunden das Glucosid klar gelöst ist. Die Flüssigkeit bleibt noch 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Durch Eingießen in 200 ccm abs. Alkohol wird nun das Kupplungsprodukt isoliert und zur Reinigung 6 mal aus der Lösung in etwa 15 ccm Aceton durch Eingießen in etwa 120 ccm abs. Alkohol gefällt. Ausbeute 3 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, in Äther, Alkohol und Ligroin sehr schwer, in Benzol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Acetylentetrachlorid leicht löslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie gegen 130° zu sintern und ist gegen 155° zu einem durchsichtigen Sirup geschmolzen. 0,2361 g Substanz in Acetylentetrachlorid gelöst; Gesamtgewicht 2,5054 g, spez. Gewicht $d^{20}/_4 = 1,574$. Drehung für Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 4,54° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20°} = -30,67°$. Mol.-Gewicht, kryoskopisch in Bromoformlösung bestimmt: 2036 (Mittelwert).

β-Phenyläthyl-d-glucosid.[3])

Mol.-Gewicht: 283,15.
Zusammensetzung: 59,33% C, 6,76% H.

$$C_{14}H_{10}O_6.$$

$$C_6H_{10}O_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von Emulsin auf Glucose und Phenyläthylalkohol.

---

[1]) Emil Fischer u. Hermann Strauss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2472 [1912].

[2]) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1132 [1913].

[3]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 827—829 [1913]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 335—340 [1913].

Darstellung: Ist erschwert durch die Schwerlöslichkeit der Glucose in Phenyläthylalkohol, auch wenn dieser zuvor mit Wasser gesättigt worden ist, und durch die Unmöglichkeit, den Alkoholüberschuß nach beendigter Reaktion durch Destillation zu entfernen.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch Emulsin rasch hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, geruchlose, ziemlich bitter schmeckende Nadeln aus Essigäther + Äther. Leicht löslich in Essigäther und Wasser. $[\alpha]_D = -23° 92'$ (0,3030 g in 15 ccm Wasser). Reduziert noch schwach Fehlingsche Lösung, wohl infolge einer nicht völlig beseitigten Verunreinigung mit Glucose. Das reine Glucosid dürfte ein $[\alpha]_D$ von etwa $-29°$ besitzen.

d-Glucoseresorcin (Bd. II, S. 597).

Physiologische Eigenschaften: Wird vom Meerschweinchen und Frosch bei subcutaner Applikation gut vertragen, während Resorcin und ein Gemenge von Glucose und Resorcin sich toxisch erweisen. Die Abwesenheit der Vergiftungserscheinungen bei Injektion von Glucoseresorcin sowie das Verhalten des Harns der Versuchstiere deutet auf eine unveränderte Passage der Verbindung im Tierkörper[1]).

β-Resorcin-d-glucosid[2]) (Bd. II, S. 596).

Mol.-Gewicht: (272,13).
Zusammensetzung: 52,92% C, 5,93% H.

$$C_{12}H_{16}O_7.$$

```
        CH
  HC       C · O · C6H11O5
  HC       CH
        C · OH
```

Darstellung: Eine Lösung von 33,5 g Resorcin (1¼ Mol.) in 243 ccm Normalnatronlauge (1 Mol.) wird mit einer Lösung von 100 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 800 ccm Äther bei Zimmertemperatur 24 Stunden lang geschüttelt, dann fügt man noch 60 ccm Normalnatronlauge zu, schüttelt wieder 24 Stunden und verdampft die abgehobene ätherische Lösung zu Sirup. Dieser wird mit 200 ccm Wasser erwärmt, warm filtriert und stehen gelassen, wobei das ausgeschiedene Öl krystallisiert. Das abgepreßte Rohprodukt wird aus 300 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 6—8 g oder 5,5—7,5% der Theorie. Schmelzp. 90—110°. Es ist ein Gemisch von Acetylderivaten des Resorcinglucosids. 6 g des Acetylkörpers werden in 100 ccm Alkohol gelöst und 20 g Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser zugegeben und 24 Stunden bei 37° aufbewahrt. Jetzt wird der Alkohol unter vermindertem Druck vertrieben, das Barium genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen, das verdampfte Filtrat in wenig Wasser gelöst und im Exsiccator verdunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach derselben Methode nochmals gereinigt. Ausbeute 2,5—3 g.

Physiologische Eigenschaften: Als 0,3 g in 5 ccm Wasser mit 0,03 g Emulsin (aus Aprikosenkernen) und einigen Tropfen Toluol bei 37° 48 Stunden gestanden hatten, waren 77% des Glucosids gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,2126 g Substanz in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 2,6728; spez. Gewicht 1,025; $[\alpha]_D^{23} = -70,41$ ($\pm$ 0,4°). Farblose Nadeln aus Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es bei 185° zu sintern und schmilzt bei 190° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, schwer oder gar nicht löslich in anderen indifferenten organischen Solvenzien. Schmeckt bitter. Reduziert bei kurzem Kochen Fehlingsche Lösung nicht. Bei 100° wird durch verdünnte Säuren ziemlich rasch hydrolysiert.

---

[1]) Luciano Pigorini, Arch. di Farmacol. sperim. **14**, 353—358 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 319.

[2]) Emil Fischer u. Hermann Strauss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2468 [1912].

β-Phloroglucin-d-glucosid[1]; Phlorin[2] (Bd. II, S. 597).

Mol.-Gewicht: 288,13.
Zusammensetzung: 49,98% C, 5,60% H.

$$C_{12}H_{16}O_8.$$

```
HO · ⟨ ⟩ · O · CH ─────┐
                H · C · OH   │
                 OH · C · H   O
     OH        H · C ──────┘
                H — C — OH
                      |
                    CH₂ · OH
```

Bildung: Entsteht bei der Spaltung des Phorrhizins mit Barytwasser[2]). Durch Einwirkung von Phlorglucin in alkalische Lösung auf Acetobromglucose und Verseifung des entstehenden Acetylderivats.

Darstellung: 49,2 g krystallwasserhaltiges Phloroglucin ($1^1/_4$ Mol.) werden in 243 ccm Normalnatronlauge (1 Mol.) und 50 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe einer Lösung von 100 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 700 ccm Äther bei Zimmertemperatur 48 Stunden geschüttelt. Während dieser Zeit fügt man noch zweimal 31 ccm Normalnatronlauge hinzu. Nach weiterem 24stündigem Schütteln wird die ätherische Lösung abgehoben, auf $^1/_3$ eingeengt und längere Zeit bei 0° aufbewahrt. Dabei erfolgt Krystallisation. Das Produkt wird mit Äther verrieben und abgesaugt, schließlich aus der 20fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert, wobei es in farblosen Nadeln ausfällt. Ausbeute 8—10 g oder 7—9% der Theorie. Es ist ein Gemisch von Acetylprodukten, welches direkt zu Phloroglucinglucosid verseift wird. 5 g des Körpers werden mit 10 g reinem wasserhaltigem Bariumhydroxyd und 100 g Wasser 15 Stunden bei 37° aufbewahrt, dann das Baryt genau ausgefällt, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgelaugt, verdampft, in Wasser gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Ausbeute 50% des Acetylkörpers. Zur völligen Reinigung wird in Aceton heiß gelöst, mit dem gleichen Volumen Essigäther verdünnt und unter geringem Druck stark eingeengt.

Bessere Ausbeuten liefert die Darstellung aus Phlorrhizin[3]). 60 g Phlorrhizin werden mit 100 g krystallwasserhaltigem Bariumhydroxyd in ca. 750—800 ccm Wasser gelöst und 7—8 Stunden in siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Ansäuern mit 10 proz. Schwefelsäure wird die Phloretsäure ausgeäthert, mit basischem Bleiacetat gefällt (kein Überschuß!) und möglichst schnell abgesaugt. Die Hauptmenge des Phlorins befindet sich im Filtrate, das nun sofort mit kaltgesättigtem Barytwasser versetzt wird, wobei eine Doppelverbindung ausfällt, die im Überschuß des Barytwassers wieder löslich ist. Der Barytniederschlag wird mit 10 proz. Schwefelsäure zerrieben, bis Kongopapier eben sauer reagiert, dann das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand in Methylalkohol gelöst, eingedampft, wieder in Methylalkohol gelöst, in Aceton eingetragen, das Filtrat verdampft und der Rückstand in Methylalkohol gelöst. Beim langsamen Eindunsten erhält man das Phlorin meist schön krystallisiert, noch besser, wenn man die methylalkoholische Lösung mit Amylalkohol versetzt und den Methylalkohol verdampft. Ausbeute 8—12 g oder 20—30% der Theorie. Man reinigt zweckmäßig das Rohphlorin durch Extraktion desselben mit Essigäther im Soxhletschen Extraktionsapparat, wobei im Siedegefäß die Abscheidung des Phlorins stattfindet.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin hydrolysiert[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,01835 g Substanz, in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 0,26185 g; spez. Gewicht 1,038; $[\alpha]_D^{20} = -74,79°$ ($\pm 0,5°$). Hat keinen konstanten Schmelzpunkt. Im Capillarrohr rasch erhitzt, beginnt es gegen 231° (korr.) zu sintern und

---

[1]) Emil Fischer u. Hermann Strauss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2470 [1912].

[2]) M. Cremer u. R. W. Seuffert, Münch. med. Wochenschr. **1911**, Nr. 32.

[3]) M. Cremer u. R. Seuffert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2565—2571 [1912].

[4]) Emil Fischer u. Hermann Strauss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2471 [1912].

schmilzt bei etwa 239° (korr.) zu einer hellbraunen Flüssigkeit, in der schwache Gasentwicklung stattfindet. Strahlige Krystallaggregate aus Wasser. Bei langsamem Eindunsten entstehen große Krystalle[1]). Sie sind tetragonal hemimorph und gehören der ditetragonalen-pyramidalen Klasse an. Die beiden Hauptbrechungsindices wurden durch Einbetten in Flüssigkeiten von gleichem Brechungsindex zu $\varepsilon = 1{,}60$ und $\omega = 1{,}58$ bestimmt. Der Charakter der Krystalle ist positiv. Sie sind pyroelektrisch, und zwar liegt der antiloge Pol bei (101), der analoge Pol bei (100). Die Ätzfiguren mit Wasser sind auf (100) monosymmetrisch-dreiseitig, auf (001) tetrasymmetrisch[2]). Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwerer in Aceton und sehr schwer in Äther. Von heißen, verdünnten Mineralsäuren wird es rasch hydrolysiert[1]).

β-Cinnamyl-d-glucosid.[3])

Mol.-Gewicht: 296,16.
Zusammensetzung: 60,78% C, 6,81% H.

$$C_{15}H_{20}O_6 .$$

$$C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 .$$

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von Emulsin auf d-Glucose und mit Wasser gesättigtem Cinnamylalkohol.

Darstellung: s. β-Phenyläthylalkohol.

Physiologische Eigenschaften: Wird von Emulsin in wässeriger Lösung rasch gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, geruchlose, schwach bitter schmeckende Nadeln aus Aceton + Äther. $[\alpha]_D = -46{,}46°$ (0,3228 in 15 ccm Wasser). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Triacetylmenthol-d-glucosidbromhydrin.[4])

Mol.-Gewicht: 507,20.
Zusammensetzung: 52,05% C, 6,95% H, 15,76% Br.

$$C_{22}H_{35}O_8Br .$$

```
                                                 CH—CH3
                                             H2C/   \CH2
                                                |    |
              H·C·O——————————————————————————HC\   /CH2
                |                  |              CH
              H·C—O·OC·CH3         |              |
                |                  |         CH3—CH—CH3 [5])
  CH3·CO·O·C—H                     |
                |                  |
              H—C——————————————————O
                |
              H—C—O·OC·CH3
                |
               CH2Br
```

Darstellung: 10 g Acetodibromglucose, 6 g Silbercarbonat und eine Lösung von 50 g Menthol in 100 ccm abs. Äther werden etwa 1 Stunde geschüttelt, bis die Flüssigkeit über dem abgeschiedenen Bromsilber klar geworden ist. Nach der Destillation des Filtrates mit Wasserdampf erstarrt der Rückstand krystallinisch. Man löst in Alkohol, fällt mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf bis zum völligen Vertreiben des Menthols. Ausbeute 9,5 g oder 80% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 0,2145 g in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht 2,8390 g; spez. Gewicht 1,454; $[\alpha]_D^{20} = -49{,}62°$. Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 140° (korr.). Unlöslich in Wasser, recht leicht löslich in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln, besonders in der Wärme.

---

[1]) Emil Fischer u. Hermann Strauss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2471 [1912].

[2]) M. Cremer u. R. Seuffert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2570 [1912].

[3]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 827—829 [1913]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 335—340 [1913].

[4]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 463 [1912].

[5]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].

β-Glucosidogallussäure.[1])

Mol.-Gewicht: 332,13.
Zusammensetzung: 46,97% C, 4,86% H.

$C_{13}H_{16}O_{10}$.

Darstellung: 10 g gepulverter Tetracetylglucosidogallussäureäthylester werden in eine Lösung von 30 g reinem krystallinischem Bariumhydroxyd in 300 ccm Wasser eingetragen und die klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit in einer verschlossenen Porzellanflasche 20 Stunden bei 37° aufbewahrt. Man fällt nun den Baryt möglichst genau mit Schwefelsäure, wobei aber jeder Überschuß der Mineralsäure zu vermeiden ist und verdampft die filtrierte oder zentrifugierte Flüssigkeit bei 10—12 mm Druck aus einem Bade von 40—45°. Der feste Rückstand wird in abs. Alkohol gelöst, und, wenn nötig, von einer kleinen Menge Barytsalze abfiltriert. Beim Verdunsten bleibt das Glucosid krystallinisch zurück. Ausbeute sehr gut. Zur völligen Reinigung wird es aus wenig Wasser umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Mit Emulsin wird sowohl die freie Säure wie ihr Natriumsalz gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, vielfach zu Drusen oder Sternen verwachsene Nadeln. Das lufttrockene Präparat verliert bei 78° über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck 15,3% Wasser. Die trockene Substanz ist etwas hygroskopisch. 0,3350 g Substanz; Gesamtgewicht der wässerigen Lösung 3,4636 g; spez. Gewicht $d^{20} = 1,039$; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2,14° nach links; mithin $[\alpha]_D^{20} = -21,30°$ ($\pm 0,2°$). Die bei 78° im Vakuum getrocknete Substanz beginnt gegen 155° zu sintern und schmilzt gegen 193° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit. Das lufttrockene, wasserhaltige Präparat sintert schon gegen 80°. In heißem Wasser außerordentlich leicht löslich, krystallisiert beim Erkalten verhältnismäßig leicht. In Alkohol schon in der Kälte leicht löslich. Schwer löslich in heißem Aceton, woraus ziemlich langsam krystallisiert. Schwer löslich in warmem Äther. Schmeckt stark sauer und bedarf zur Neutralisation gegen Lackmus 1 Mol. Alkali. Die alkalische Lösung färbt sich schwach gelbrot. Die wässerige Lösung wird durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt. Dagegen gibt sie mit einer Lösung von zweifach basischem Bleiacetat einen starken Niederschlag. Sie fällt Leimlösung nicht. Mit Cyankalium gibt sie keine Färbung, wodurch sie leicht von der Gallussäure zu unterscheiden ist. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenchlorid, womit sie in verdünnter wässeriger Lösung eine braunrote Färbung liefert. Sie gleicht darin der p-Methyläthergallussäure, während die m-Methyläthergallussäure noch eine dunkelblaue Farbe gibt. Die Reaktion macht es wahrscheinlich, daß der Zuckerrest an die in Parastellung befindliche Phenolgruppe der Gallussäure fixiert ist, während man bei dem Glucogallin wegen der blauschwarzen Färbung durch Ferrisalze die Metastellung vermuten darf. Die alkalische Lösung reduziert Fehlingsche Lösung nach kurzem Kochen gar nicht. Verwendet man nur sehr wenig Fehlingsche Lösung, so tritt allerdings eine Verfärbung ein, aber ohne Ausscheidung von Kupferoxydul, und verwendet man etwas mehr Kupferlösung, so bleibt die Farbe ganz blau. Dadurch ist das Glucosid von den beiden Komponenten leicht zu unterscheiden. Von warmen, verdünnten Mineralsäuren wird es leicht gespalten.

Derivate: Tetracetylglucosidogallussäureäthylester $C_{23}H_{28}O_{14}$. Mol.-Gewicht: 528,22. 50 g wasserhaltiger Gallussäureäthylester und 80 g Acetobromglucose werden in 400 ccm kaltem Aceton gelöst und sofort 194 ccm Normalnatronlauge zugefügt. Die klare, rotgefärbte Lösung bleibt in verschlossenem Gefäß 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird dann unter geringem Druck ohne Erwärmung auf etwa 200 ccm eingeengt. Das ausgeschiedene, schwach gefärbte Öl wird von der wässerigen Mutterlauge getrennt und mehrmals mit kaltem Wasser gründlich gewaschen. Bei längerem Stehen unter Wasser erstarrt es größtenteils krystallinisch. Nachdem das Wasser möglichst vollständig entfernt ist und eine kleine Probe der Krystalle durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von dem anhaftenden Öl befreit ist, löst man die Hauptmenge in 75 ccm warmem abs. Alkohol. Nach dem Abkühlen scheiden sich langsam farblose Nadeln aus. Ausbeute 20 g oder 20% der Theorie. 0,3114 g Substanz in Acetylentetrachlorid gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 5,0518 g, spez. Gewicht $d^{20} = 1,567$; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,03° nach links; mithin $[\alpha]_D^{20} = -10,66°$. Schmilzt bei 180—181° (korr.) zu einer schwach braunen Flüssigkeit nach geringem vor-

[1]) Emil Fischer u. Hermann Strauss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3773 bis 3779 [1912].

herigem Sintern; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Schwärzung und Ausstoßung von stechenden Dämpfen. Aus heißem Wasser, worin sie nur wenig löslich ist, krystallisiert sie in feinen, manchmal büschelförmig verwachsenen Nadeln. In Aceton und heißem Alkohol sehr leicht löslich. In Äther auch beim Erwärmen schwer löslich und krystallisiert daraus in Nadeln. Leicht löslich in kaltem, verdünntem Alkali, wobei eine schwache, rötliche Färbung eintritt.

Glykosyringasäure (Bd. II, S. 630).

Darstellung: [1]) Durch Verseifung der Tetraacetylverbindung mit Barytwasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [1]) Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Substanz 208°. Die im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure längere Zeit getrocknete wasserfreie Substanz schmilzt bei 225°.

Derivate: [1]) **Tetraacetylglucosyringasäuremethylester** $C_{24}H_{30}O_{14}$. Aus 4 g Syringasäuremethylester, 1,2 g Natriumhydroxyd in 45 ccm Wasser und 8 g Acetobromglucose in 60 ccm Äther nach 24stündigem Schütteln. Ausbeute 70%. Lange, farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp. 106—107°. Leicht löslich in Alkohol und in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

β-Cyclohexanol-d-glucosid.[2])

Mol.-Gewicht: 262,18.

Zusammensetzung: 54,92% C, 8,46% H.

$$C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 .$$

```
                                CH₂
H · C  ·  O  ·  HC      CH₂
      └───────────┐   
H · C · OH        │  H₂C      CH₂
    |             │       CH₂
OH · CH           │
    |             │
H · C  ─ ─ ─ ─ ─  O
    |
H · C · OH
    |
    CH₂ · OH
```

Darstellung: Aus Tetracetyl-β-cyclohexanol-d-glucosid mit Barytwasser wie bei der Darstellung von β-Benzyl-d-glucosid beschrieben. Das Rohprodukt wird in wenig Wasser gelöst und zur Entfernung des Bariums, das noch dem Glucosid anhaftet, mit der nötigen Menge einer 10proz. Ammoniumsulfatlösung gefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Essigäther ausgezogen. Ausbeute 2,55 g aus 4,5 g Tetraacetylkörper. Zur völligen Reinigung wird aus 300 ccm Benzol auf 1 g umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Nach 24stündigem Stehen mit dem halben Gewicht Emulsin in wässeriger Lösung waren 70% des Glucosids hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu dicken Krusten vereinigte Nädelchen aus Essigäther. Schmilzt unscharf nach geringem Sintern bei 133—137° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, dann sukzessiv schwerer in Chloroform, Essigäther, Benzol, Äther und Petroläther. Schmeckt bitter. 0,2323 g Substanz in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 2,3711 g; $d^{20}/_4 = 1{,}025$; $[\alpha]_D^{20} = -41{,}43°$ (± 0,2°).

Derivate: Tetracetyl-β-cyclohexanol-d-glucosid $C_6H_{11} \cdot C_6H_7O_6 \cdot (C_2H_3O)_4 = C_{20}H_{30}O_{10}$. Mol.-Gewicht: 430,23. Aus 6 g Acetobromglucose in Äther gelöst, 20 g trockenem Cyclohexanol und 3 g Silberoxyd. Darstellung wie bei β-Benzylglucosid. Ausbeute 5,2 g Rohprodukt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 25proz. Alkohol 4,1 g. Lange, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 120—121° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Essigäther, Methylalkohol und heißem Äthylalkohol; etwas schwerer in kaltem Äthylalkohol; sehr schwer in Wasser und unlöslich in Petroläther. 0,1297 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht 5,6072 g; $d^{21}/_4 = 0{,}7939$; $[\alpha]_D^{21} = -29{,}41°$ (± 0,5°).

---

[1]) F. Mauthner, Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **82**, 271—274 [1910].

[2]) Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **383**, 77 [1911]. — J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **49**, 398—412 [1913].

d-Borneol-d-glucosid (Bd. II, S. 598).

Physiologische Eigenschaften: Bei subcutaner Injektion von 0,4 g d-Borneolglucosid bei einem Kaninchen konnte aus dem Harn d-Borneolglucuronsäure (0,36 g Zinksalz) isoliert werden. Nach Injektion von 0,05 g d-Borneolglucosid bei einem Frosch wurde starker Geruch nach Borneol konstatiert; im Harn war keine Glucuronsäureverbindung vorhanden [1].

β-l-Borneol-d-glucosid. [2]

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 316,22.
Zusammensetzung (wasserfrei): 60,72% C, 8,92% H.

$$C_{16}H_{28}O_6 + H_2O.$$
$$C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O.$$

CH
H_2C — CH_2
$H_3C-C-CH_3$ + H_2O
H_2C — $CH \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
C
CH_3

Darstellung: Durch Verseifen der Tetraacetylverbindung mit Baryt in wässerig-alkoholischer Lösung.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin rasch hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prächtige, silberglänzende, biegsame, sehr bitter schmeckende, bis zu 1.5 cm lange Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzp. 132,5—133,5° (korr.). Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz 138—141° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Methylalkohol, leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Essigäther, löslich in Äther, wenig löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -60,12°$ (0,1985 g der wasserfreien Substanz in abs. Alkohol zu 8,9214 g gelöst). Wird durch verdünnte Mineralsäuren leicht hydrolysiert.

Derivate: l-Borneoltetraacetyl-d-glucosid $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Bei 12tägigem Schütteln von 30 g d, l-Isoborneol in ätherischer Lösung, mit portionsweise zugesetzten 20 g Acetobromglucose und 15 g Silbercarbonat. Ausbeute 13,7 g. Lange, farblose, glänzende, ziemlich derbe Nadeln. Schmelzp. 124° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther und Äther, löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

β-d, l-Isoborneol-d-glucosid. [2]

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 316,22.
Zusammensetzung (wasserfrei): 60,72% C, 8,92% H.

$$C_{16}H_{28}O_6 + H_2O.$$
$$C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O.$$

CH
H_2C — CH_2
$H_3C-C-CH_3$ + H_2O
H_2C — $CH \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
CH_3

[1] Herm. Hildebrandt, Biochem. Zeitschr. **21**, 1—4 [1909].
[2] J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **50**, 209—219 [1913].

Darstellung: Durch Verseifen der Tetraacetylverbindung mit Baryt in wässerig-alkoholischer Lösung bei 50—60°.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin langsam gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, sehr bitter schmeckende Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzp. 133—134,5° (korr.). Die wasserfreie Substanz sintert bei 132° (korr.) und schmilzt bei 143—144,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aceton, wenig löslich in Äther, Essigäther, ziemlich wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -32,99°$ (0,2935 g der wasserfreien Substanz in abs. Alkohol zu 9,1394 g gelöst). Mineralsäuren hydrolysieren ziemlich rasch.

Derivate: **β-d, l-Isoborneoltetraacetyl-d-glucosid** $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Bei 12tägigem Schütteln von 30 g d, l-Isoborneol in ätherischer Lösung, mit portionsweise zugesetzten 20 g Acetobromglucose und 15 g Silbercarbonat. Ausbeute 13 g. Lange, glänzende, ziemlich derbe Nadeln. Schmelzp. 119,5—122,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther und Äther, ziemlich löslich in Methylalkohol und Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

β-l-Fenchyl-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 316,22.

Zusammensetzung (wasserfrei): 60,72% C, 8,92% H.

$$C_{16}H_{28}O_6 + ?\ H_2O.$$

$$C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + ?\ H_2O.$$

CH
H_2C — $C{<}^{CH_3}_{CH_3}$
CH_2
H_2C — $CH \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
C
CH_3

Darstellung: Durch Verseifen der Tetraacetylverbindung mit Baryt in wässerig-alkoholischer Lösung bei 50—60°.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin langsam gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Silberglänzende, bitter schmeckende, bis zu 2 cm lange Nadeln aus heißem, verdünntem Alkohol. Schmelzp. 124—127° (korr.). Die wasserfreie Substanz sintert gegen 122° (korr.) und schmilzt bei 130—132,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Methylalkohol, ziemlich löslich in Essigäther, wenig löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Benzol und in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -36,57°$ (0,1375 g der wasserfreien Substanz in abs. Alkohol zu 8,7208 g gelöst). Wird durch verdünnte Mineralsäuren rasch gespalten.

Derivate: **β-l-Fenchyltetraacetyl-d-glucosid** $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$. Bei 12tägigem Schütteln von 60 g l-Fenchylalkohol in abs. ätherischer Lösung mit portionsweise zugesetzten 30 g Acetobromglucose und 39 g Silbercarbonat. Ausbeute 13 g. Lange, farblose, biegsame Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 119—121,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther und Äther, ziemlich löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

β-d-Camphenylol-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 302,21.

Zusammensetzung (wasserfrei): 59,56% C, 8,67% H.

$$C_{15}H_{26}O_6 + H_2O.$$

$$C_9H_{15}O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O.$$

Darstellung: Durch Verseifen des Tetraacetyl-d-Camphenylol-d-glucosids mit Baryt in wässerig-alkoholischer Lösung bei 50—60°.

---

[1]) J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **50**, 209—219 [1913].

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin langsam gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, bitter schmeckende Nadeln aus heißem Essigäther mit Ligroin gefällt. Schmelzp. 95—98° (korr.); Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz unscharf; sintert gegen 107—111° (korr.) und ist gegen 143° (korr.) geschmolzen. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Alkohol, Wasser, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -25,47°$ (0,2372 g wasserfreier Substanz in abs. Alkohol zu 9,1412 g gelöst). Wird durch Mineralsäuren rasch gespalten.

Derivate: **β-d-Camphenyloltetraacetyl-d-glucosid** $C_9H_{15}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 20 g d-Camphenylol ($[\alpha]_D^{20°} = +16,58°$) bei 11 tägigem Schütteln in ätherischer Lösung mit portionsweise zugesetzten 13,5 g Acetobromglucose und 13,5 g Silbercarbonat. Ausbeute 5 g. Weiße, bis zu 2 cm lange Nadeln aus wässerigem Alkohol. Schmelzp. 128,5—130° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther und Benzol, leicht löslich in Methylalkohol und Äther, ziemlich löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

β-Geraniol-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 316,22.

Zusammensetzung: 60,72% C, 8,92% H.

$C_{16}H_{28}O_6$.

```
                                  CH3
                                  |
                                  C
                                 //\
                                CH  CH2
                                |    |
     H—C- - -O——H2C   CH2
       |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|           /
     H—C—OH      |          CH
       |            O          ||
    OH—C—H       |          C
       |            |         / \
     H—C————        CH3  CH3
       |
     H—C—OH
       |
      CH2·OH
```

Darstellung: Man verseift 4,1 g Tetracetyl-β-geraniol-d-glucosid mit einer Lösung von 16 g Bariumhydroxyd in 240 ccm Wasser unter Zusatz von 80 ccm Alkohol durch 15 stündiges Schütteln. Die weitere Behandlung geschieht wie bei der Darstellung des β-Cyclohexanol-d-glucosids beschrieben. Ausbeute 2,2 g.

Physiologische Eigenschaften: Nach 24 stündigem Stehen der wässerigen Lösung mit der Hälfte des Gewichtes des Glucosids an Emulsin waren 94% des Ausgangsmaterials hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, zentimeterlange, wasserhaltige Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, das in Acetondampf über Phosphorpentoxyd entweicht. Die trockene Substanz ist ziemlich hygroskopisch und schmilzt gegen 58° zu einem dicken Sirup. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt es in schönen, wasserhaltigen Nadeln zurück. Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in Wasser, dann sukzessiv schwerer in Aceton, Essigäther, sehr schwer in Äther und Petroläther. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird es sehr rasch hydrolysiert. 0,1640 g in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 2,1572 g, $d^{27}/_4 = 1,010$; $[\alpha]_D^{27} = -37,25°$ ($\pm 0,2$).

Derivate: **Tetracetyl-β-geraniol-d-glucosid** $C_{10}H_{17} \cdot C_6H_7O_6(C_2H_3O)_4 = C_{24}H_{36}O_{10}$. Mol.-Gewicht: 484,29. Geraniol und Acetobromglucose, in Äther gelöst, werden mit Silberoxyd geschüttelt, dann das überschüssige Geraniol mit Wasserdampf abgeblasen. Das zurückbleibende Öl krystallisiert nach 14 tägigem Stehen im Eisschrank. Zur Reinigung wird in Alkohol gelöst und mit 3 Vol. Wasser versetzt. Ausbeute 58% der Theorie. Farblose, geruch-

[1]) Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **383**, 77 [1911].

lose Nädelchen. Schmelzp. 29—30° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Essigäther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. 0,1349 g Substanz in Alkohol gelöst. Gesamtgewicht 5,6725 g; $d^{22}/_4 = 0,7935$; $[\alpha]_D^{22} = -25,17°$ ($\mp 0,25$).

β-cis-Terpinmono-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 324,16.

Zusammensetzung (wasserfrei): 59,23% C, 6,22% H.

$C_{16}H_{20}O_7 + H_2O$.

```
H3C   CH3
   \ /
    C · O · C6H11O5
    |
    CH
H2C   CH2
H2C   CH2
   \ /
    C · OH
    |
    CH3
```

Es ist möglich, daß der Zuckerrest an das zweite Hydroxyl gebunden ist.

Bildung: Durch Verseifen der Tetraacetylverbindung mittels Baryt in wässerig-alkoholischer Lösung.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin viel langsamer als durch Mineralsäuren hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, etwas bitter schmeckende Kryställchen beim Lösen in heißem Essigäther und Fällen mit Ligroin. Schmelzp. 143—149° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Äther und Chloroform, wenig löslich in Essigäther; schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -11,09°$ (0,2636 g in abs. Alkohol; Gesamtgewicht 9,0277 g).

Derivate: β-cis-Terpintetraacetylmono-d-glucosid $C_{24}H_{38}O_{11}$. Bei 10tägigem Schütteln in ätherischer Lösung von portionsweise zugesetzten 27 g Acetobromglucose mit 28 g Silbercarbonat und 40 g feingepulvertem cis-Terpin. Ausbeute 9,2 g. Kleine, farblose Nädelchen aus wässerigem Alkohol. Schmelzp. unscharf 129—139° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther, leicht löslich in Methylalkohol, ziemlich löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

β-d-Dihydrocarveol-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 316,22.

Zusammensetzung: 60,72% C, 8,92% H.

$C_{16}H_{28}O_6$.

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    C
H2C/ \CH2
H2C\ /CH · O · C6H11O5
    CH
    |
    CH3
```

Bildung: Entsteht beim Eintragen der Tetraacetylverbindung in wässerig-alkoholischer Barytlösung.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin sehr leicht gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, glänzende, 1—2 cm lange, sehr biegsame, krystallwasserhaltige Nadeln aus heißem Wasser. Schmeckt sehr bitter. Schmelzpunkt wasserfrei 164—165° (korr.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Essigäther, wenig löslich in Alkohol, ziemlich wenig löslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = +36,52°$

[1]) J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **49**, 398—412 [1913].

(0,1248 g in abs. Alkohol; Gesamtgewicht 8,6538 g). Wird durch Mineralsäuren sehr leicht hydrolysiert.

Derivate: **β-d-Dihydrocarveoltetraacetyl-d-glucosid** $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 30 g d-Dihydrocarveol (Siedep. 220—224°, $[\alpha]_D^{20} = +16,88°$) in ätherischer Lösung bei 5tägigem Schütteln mit 20 g Acetobromglucose und 15 g Silbercarbonat. Ausbeute 7,5 g. Farblose, biegsame, bis zu 2 cm lange Nadeln aus wässerigem Alkohol. Schmelzp. 155—156° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther; leicht löslich in Äther; ziemlich löslich in Methylalkohol und Alkohol; schwer löslich in Wasser; unlöslich in Petroläther.

β-Terpineol-35°-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 316,22.

Zusammensetzung: 60,72% C, 8,92% H.

$C_{16}H_{28}O_6$.

```
CH3 CH3
  \ /
   C · O · C6H11O5
   |
   CH
H2C/ \CH2
H2C\ //CH
    C
    |
   CH3
```

Bildung: Entsteht bei der Verseifung der Tetraacetylverbindung in wässerig-alkoholischer Lösung mittels Baryt.

Physiologische Eigenschaften: Emulsin wirkt träge auf das Glucosid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln beim Lösen in siedendem Essigäther und Fällen mit Ligroin. Sintert gegen 100° (korr.) und schmilzt vollständig gegen 110° (korr.). Schmeckt sehr bitter. Leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Aceton, Methylalkohol; ziemlich löslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol; unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -5,88°$ (0,1665 g in abs. Alkohol; Gesamtgewicht 8,6950 g). Durch Umkrystallisieren der wasserfreien Substanz aus wenig heißem Wasser oder aus wässerigem Essigäther entsteht das **Hydrat** $C_6H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + ?\, H_2O$. Glänzende, biegsame Nadeln. Schmelzp. 106—108° (korr.). Wird durch Mineralsäuren schnell in d-Glucose und Terpineol gespalten.

Derivate: **β-Terpineol-35°-tetraacetyl-d-glucosid** $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Aus 20 g Terpineol (Schmelzp. 35°) mit 18 g Acetobromglucose und 10 g Silbercarbonat nach 5tägigem Schütteln in Äther. Ausbeute 3,85 g. Lange, glänzende, biegsame Nadeln aus wässerigem Alkohol. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther; leicht löslich in Äther; ziemlich löslich in Methylalkohol und Alkohol; schwer löslich in Wasser; fast unlöslich in Petroläther.

β-Terpineol-32°-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 316,22.

Zusammensetzung: 60,72% C, 8,92% H.

$C_{16}H_{28}O_6$.

```
H3C  CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
    C · O · C6H11O5
    CH3
```

---

[1]) J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **49**, 398—412 [1913].

Bildung: Entsteht durch Verseifung der Tetracetylverbindung in alkoholischer Lösung mit wässeriger Barytlösung.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin langsam hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose, biegsame Nadeln aus siedendem Essigäther + Ligroin. Schmelzpunkt unscharf; sintert bei 50° und ist gegen 90° völlig geschmolzen. Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in Aceton; leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Methylalkohol, Alkohol; leicht löslich in Äther und Wasser; wenig löslich in Benzol; fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -10,94°$ (0,2092 g in abs. Alkohol; Gesamtgewicht 9,1580 g). Durch Umkrystallisieren der wasserfreien Substanz aus wasserhaltigem Essigäther erhält man das **Hydrat** $C_6H_{17}O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp. 80,5—82,5° (korr.). Durch Mineralsäuren wird rasch hydrolysiert.

Derivate: **β-Terpineol-32°-tetraacetyl-d-glucosid** $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Entsteht bei 5tägigem Schütteln von 30 g Terpineol (Schmelzp. 32°) mit 20 g Acetobromglucose und 15 g frischem, trockenem Silbercarbonat in Äther. Ausbeute 3,8 g. Lange, biegsame, glänzende Nadeln aus wässerigem Alkohol. Schmelzp. 114—116° (korr.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Essigäther; leicht löslich in Methylalkohol und Äther; ziemlich löslich in Alkohol; schwer löslich in Wasser; unlöslich in Petroläther.

β-d-Citronellol-d-glucosid.[1]

Mol.-Gewicht: 318,24.
Zusammensetzung: 60,33% C, 9,50% H.

$$C_{16}H_{30}O_6 .$$

```
              H3C   CH2
                 \ //
                  C
                  |
                 CH2
C6H11O5 · O · H2C   CH2
              H2C
                 \ /
                 CH
                 |
                 CH3
```

Bildung: Durch Verseifung der Tetraacetylverbindung.

Darstellung: Man schüttelt 30 g d-Citronellöl (Siedep. 221—222° und $[\alpha]_D^{20} = +4,79°$) 14 Tage lang mit portionsweise zugesetzten 16,5 g Acetobromglucose und 11,1 g frischem, trockenem Silbercarbonat in abs. ätherischer Lösung. Nach Abspaltung des Broms wird der Ätherrückstand durch Wasserdampfdestillation von flüchtigen Bestandteilen befreit und der nicht flüchtige Anteil mit Aceton aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Acetons hinterbleibt ein gelblicher Sirup, der im Eisschrank allmählich krystallisiert. Ausbeute 9 g an Tetraacetylverbindung, die bei der Verseifung mit Barytwasser das Glucosid geben.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin leicht und vollständig gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zäher, farbloser, sehr bitter schmeckender, geruchloser Sirup. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Methylalkohol und Alkohol; löslich in Äther und Benzol; wenig löslich in Wasser; schwer löslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -28,59$ (0,1739 g in abs. Alkohol; Gesamtgewicht 9,0340 g). Wird durch Mineralsäuren leicht in d-Glucose und d-Citronellol gespalten.

Derivate: **β-d-Citronellotetraacetyl-d-glucosid** $(C_{10}H_{19}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Glänzendweiße Nadeln. Schmelzp. 30° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther; leicht löslich in Äther, Alkohol und Methylalkohol; schwer löslich in Wasser; unlöslich in Petroläther.

---

[1]) J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **49**, 398—412 [1913].

β-Sabinol-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 314,21.
Zusammensetzung (wasserfrei): 61,11% C, 8,34% H.

$$C_{16}H_{26}O_6 + H_2O.$$

$$C_{10}H_{15} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O.$$

```
      CH3 CH3
        \/
        CH
        |
        C
  H2C /  \ CH
     ||   |          + H2O
   HC \  / CH · O · C6H11O5
        C
        |
       CH2
```

Darstellung: Man löst β-Sabinoltetraacetyl-d-glucosid in Alkohol und verseift die Acetylverbindung mit Barytwasser bei 50—60°. Man entfernt jetzt das Barium mit Kohlensäure, dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein, extrahiert den Rückstand mit heißem Alkohol und verdunstet die Lösung unter vermindertem Druck.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin rasch gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, biegsame, sehr bitter schmeckende Nadeln aus heißem Essigäther durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser nebst Ligroin. Schmelzp. 68,5° (korr.). Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz ist unscharf; sintert gegen 66° (korr.), ist gegen 91° (korr.) geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, Aceton, Chloroform, Essigäther, Methylalkohol und Alkohol; wenig löslich in Äther; schwer löslich in Benzol; fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = -33,60°$ (0,1943 g wasserfreier Substanz in abs. Alkohol zu 8,7023 g gelöst). Wird von Mineralsäuren gespalten.

Derivate: **β-Sabinoltetraacetyl-d-glucosid** $C_{10}H_{15}O \cdot C_6H_7O_4(CO \cdot CH_3)_4$. Aus 30 g Sabinol ($[\alpha]_D^{20} = +9,24°$) bei 12—13tägigem Schütteln in ätherischer Lösung mit portionsweise zugesetzten 20 g Acetobromglucose und 11 g Silbercarbonat. Ausbeute an reiner aus Alkohol umkrystallisierter Substanz: 6,9 g. Bis $1^1/_2$ cm lange, glänzend weiße Nadeln. Schmelzp. 121° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther; leicht löslich in Methylalkohol und Äther; ziemlich löslich in Alkohol; schwer löslich in Wasser; unlöslich in Petroläther.

β-Thiophenol-d-glucosid.[2])

Mol.-Gewicht: 272,18.
Zusammensetzung: 52,91% C, 5,92% H, 11,78% S.

$$C_{12}H_{16}O_5S.$$

```
        CH
   HC //  \ C · S · C6H11O5
     |     ||
   HC \\  / CH
        CH
```

Darstellung: Zu einer Lösung von 15 g krystallinischem Barythydrat in 100 ccm einer Mischung gleicher Volumina Wasser und Alkohol fügt man eine warme Lösung von 5 g Tetracetylthiophenolglucosid in 100 ccm der gleichen Mischung und läßt 4 Stunden bei 60° stehen. Man dampft das Filtrat unter vermindertem Druck auf etwa $^1/_3$, verdünnt mit Wasser, fällt

---

[1]) J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **50**, 209—219 [1913].

[2]) Emil Fischer u. Konrad Delbrück, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1476 bis 1482 [1909].

den Baryt genau mit Schwefelsäure, dampft unter vermindertem Druck zur Trockne. Ausbeute 2,5 g oder 81% der Theorie. Zur Reinigung genügt in der Regel einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigäther.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin nicht verändert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, meist zu Rosetten gruppierte Nadeln. 0,7146 g, Gesamtgewicht in Wasser 7,1768 g; spez. Gewicht $d^{20} = 1,031$; $[\alpha]_D^{20} = -72,5°$. Schmelzp. 133° (korr. 135°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich und verbreitet einen Geruch, der an gebratene Zwiebeln erinnert. Schmeckt stark bitter. Recht leicht löslich in Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 5 Teilen, bei Siedehitze in 1 Teil Wasser. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Essigäther, sehr schwer in Chloroform und Äther. Wird durch heiße verdünnte Säuren recht schwer hydrolysiert.

Derivate: Tetraacetylthiophenolglucosid $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$. Mol.-Gewicht: 440,24. 24 g β-Acetobromglucose werden in 100 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 8 g Thiophenol in 15 ccm 5-Normalnatronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage geschüttelt. Ausbeute 21,5 g oder 84% der Theorie. 0,3926 g in Toluol gelöst; Gesamtgewicht 7,7658 g, $d^{20} = 0,8819$; $[\alpha]_D^{20} = -40,1°$. Schmelzp. 117° (korr. 118°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Äußerst schwer löslich in Wasser. Löslich in weniger als der 4fachen Menge heißem Alkohol und krystallisiert in der Kälte in großer Menge wieder heraus. Löslich in etwa 14 Teilen Äther. Sehr leicht löslich in Essigäther.

Galaktoside (Bd. II, S. 601).

β-Methyl-d-galaktosid (Bd. II, S. 601).

Darstellung:[1]) Man läßt 2 g Mandelemulsin 20 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur auf 950 ccm einer 1 proz. Lösung von Galaktose in 85 proz. Methylalkohol einwirken, dampft das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne, vergärt die überschüssige Galaktose nach Zusatz von Glucose durch untergärige Hefe und krystallisiert das Galaktosid aus abs. Alkohol um.

Physikalische und chemische Eigenschaften[1]): Schmelzp. 178° auf dem Maquenneblock.

β-Äthyl-d-galaktosid (Bd. II, S. 603).

Bildung: Bildet sich bei der Einwirkung von Kefir auf eine alkoholische Galaktoselösung[2]) Zur Darstellung eignet sich besser das Emulsin.

Darstellung:[3]) Man unterwirft 950 ccm einer 1 proz. Lösung von Galaktose in 79—80 proz. Alkohol der Einwirkung von 4,75 g Mandelemulsin während 83 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur, und sodann während 16 Stunden bei 40°, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab, dampft unter vermindertem Druck zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus Essigäther um.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin und Kephirauszug hydrolysiert. Wird durch den Verdauungssaft von Helix pomatia rascher als α-Äthyl-d-galaktosid und vollständig gespalten. Die Maceration des Hundedarmsaftes ist wirkungslos[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[3]) Farblose, geruchlose, nur ganz schwach süß schmeckende, mikroskopische, hygroskopische Nadeln aus Essigäther. Schmelzp. 123 bis 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D = -4,0°$ (0,686 g in 15 ccm Wasser). Reduziert Fehlingsche Lösung nur spurenweise. Wird durch 2 proz. Schwefelsäure in 3 Stunden vollständig hydrolysiert. Durch alkoholische Salzsäure wird das β-Galaktosid in das α-Isomere verwandelt.

---

[1]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1104—1106 [1913].
[2]) E. Bourquelot u. H. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1552—1554 [1912].
[3]) E. Bourquelot u. H. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 731—733 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 385—390 [1912].
[4]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 265—267 [1913].

β-n-Propyl-d-galaktosid.[1])

Mol.-Gewicht: 222,14.
Zusammensetzung: 48,50% C, 8,17% H.

$$C_9H_{18}O_6.$$

```
        C · O · CH2 · CH · CH3
  |     |
  |  H—C—OH
  O     |
    HO—C—H
        |
        C—H
        |
     H—C—OH
        |
        CH2 · OH
```

Darstellung: Aus Galaktose und wässerigem Propylalkohol durch die Einwirkung von Emulsin.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung von Emulsin leicht gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, geruchlose, schwach bitter schmeckende, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D = -8{,}86°$ in Wasser ($p = 0{,}3386$, $v = 15$). Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 82°, erstarrt dann und schmilzt wieder bei 105—106° (korr.)[2]).

β-Benzyl-d-galaktosid.[1])

Mol.-Gewicht: 270,14.
Zusammensetzung: 57,75% C, 6,72% H.

$$C_{13}H_{18}O_6.$$

```
     CH
HC//  \C · CH2 · O · C6H11O5
HC\\  //CH
     CH
```

Darstellung: Aus Galaktose und wässerigem Benzylalkohol durch die Einwirkung von Emulsin.

Physiologische Eigenschaften: Wird in wässeriger Lösung durch Emulsin hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, geruchlose, unangenehm bitter schmeckende, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton. Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100—101°, erstarrt dann und schmilzt wieder bei 119—120°. $[\alpha]_D = -25{,}05°$ in Wasser (p = 2,9933). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch 2,5 proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade hydrolysiert.

Fructoside (Bd. II, S. 604).

Monomethylmethylfructosid.[3])

Mol.-Gewicht: 212,13.
Zusammensetzung: 45,26% C, 76,00% H.

$$C_6H_{10}O_4(O \cdot CH_3)_2 = C_8H_{16}O_{10}.$$

Darstellung: Man erwärmt Monomethylfructose 4 Stunden mit 25 Teilen 0,22 proz. methylalkoholischer Salzsäure, entfernt die Säure, behandelt mit Tierkohle und verdampft die Lösung zu Sirup.

---

[1]) E. Bourquelot, H. Hérissey u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 330 bis 332 [1913].

[2]) E. Bourquelot, H. Hérissey u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 285—289 [1913].

[3]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **95**, 1220—1228 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 800.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Scheint ein Gemisch einer stark und einer schwach nach rechts drehenden Substanz zu sein. Wird sehr leicht hydrolysiert und geht beim Auflösen in viel Aceton, das etwas Salzsäure enthält, vollständig in Monomethylfructosediaceton über. Methyljodid und Silberoxyd verwandelt es in Tetramethylmethylfructosid, das bei der Hydrolyse Tetramethylfructose liefert.

Maltoside (Bd. II, S. 606).

Mentholmaltosid.[1])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 480,32.
Zusammensetzung (wasserfrei): 54,96% C, 8,39% H.

$C_{22}H_{40}O_{11} + 2 H_2O$.

Darstellung: 7,5 g Heptaacetylmentholmaltosid in 100 ccm heißem Alkohol werden in eine heiße Lösung von 25 g Bariumhydroxyd und 500 ccm Wasser eingegossen, am Rückflußkühler 1½ Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt und das stark schäumende Filtrat unter 15—20 mm Druck verdampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und im Exsiccator langsam verdunstet. Ausbeute 75% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, feine, verfilzte Nadeln, die im Exsiccator mehr als die Hälfte des Krystallwassers verlieren; der Rest entweicht bei 100° unter vermindertem Druck. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz 199° (korr. 203°). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. Schmeckt unangenehm an bitter und süß erinnernd, und nach kurzer Zeit hat man ein ähnlich kühlendes Gefühl wie beim Genuß von Pfefferminze. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Verdünnte, heiße Säuren hydrolysieren unter Bildung von reduzierendem Zucker.

Derivate: Bariumsalz des Mentholmaltosids[1]) $(C_{22}H_{39}O_{11})_2Ba$. Mol.-Gewicht: 1095,99. Bildet sich bei der Verseifung des Acetylkörpers mit Bariumhydroxyd. Große Nadeln oder Prismen. Löst sich in reinem Wasser ziemlich leicht und zeigt alkalische Reaktion. Durch Kohlensäure wird daraus der größere Teil, aber nicht alles Barium als Carbonat gefällt.

Heptacetylmentholmaltosid[1]) $C_{36}H_{54}O_{18}$. Mol.-Gewicht: 774,44. 9,5 g amorphe, rohe Acetobrommaltose 4,5 g trockenes Silbercarbonat, 25 g Menthol und 60 ccm abs. Äther werden geschüttelt, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung beginnt und ein Niederschlag abgeschieden wird. Nach einer halben Stunde läßt die Gasentwicklung nach. Nach weiterem einstündigem Schütteln wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform versetzt, das Filtrat verdampft und das überschüssige Menthol mit Wasserdampf abgetrieben. Der erst ölige, später erstarrende Rückstand wird zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3,5 g oder 32,5% der Theorie. Nadeln. Schmelzp. 183° (korr. 186°). Geruchlos, reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Benzol und Aceton, weniger leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$ in Acetylentetrachlorid = 20,74° (±0,3°); (0,2475 g, Gesamtgewicht 1,8727, spez. Gewicht: 1,532).

Lactoside (Bd. II, S. 607).

β-Menthollactosid.[2])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 480,32.
Zusammensetzung (wasserfrei): 54,96% C, 8,39% H.

$C_{22}H_{40}O_{11} + 4 H_2O$.

Darstellung: 8,8 g Heptacetyl-β-Menthollactosid in 150 ccm heißem Alkohol gelöst, werden in eine kochende Lösung von 30 g reinen, krystallwasserhaltigen Barythydrat in 600 ccm Wasser langsam innerhalb einer Viertelstunde eingegossen. Es wird dann 1½ Stunden über freier Flamme gekocht, wobei bis auf einen geringfügigen Rest alles in Lösung geht. Jetzt kühlt man ab, fällt mit 9,32 g reiner konz. Schwefelsäure, die vorher mit Wasser verdünnt

---

[1]) Emil Fischer u. Hans Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 43, 2526 [1910].
[2]) Hans Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie 70, 256—263 [1910].

wird, den Baryt, und verdampft das Filtrat unter 15—20 mm. Druck zur Trockne. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus wässerig-alkoholischer Lösung. Ausbeute 90% der Theorie.

Physiologische Eigenschaften: Nach 40stündigem Stehen des Lactosids mit Emulsin in wässeriger Lösung waren 85% gespalten. Durch Hefeextrakt wird nicht angegriffen. Wird Menthollactosid subcutan an Kaninchen eingespritzt, so erscheint es unverändert im Harn. Das Lactosid bewirkt bei Kaninchen Blasenlähmung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konzentrisch angeordnete, nadelförmige Prismen. Schmelzpunkt unscharf wasserhaltig ab 110°; wasserfrei, gegen 170° Zersetzung. 0,163 g Substanz in Wasser gelöst, Gesamtgewicht 12,552 g, spez. Gewicht 1,01; $[\alpha]_D^{16} = -38,11$ ($\pm$ 0,3). Löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, Ligroin; leicht in heißem Eisessig. Ziemlich schwer löslich in Wasser, bildet jedoch leicht übersättigte Lösungen, die besonders in Gegenwart von Verunreinigungen sehr haltbar sind. Der Geschmack ist derselbe wie der des Mentholmaltosids. Wird durch Bleiessig und Ammoniak gefällt. Nach einstündiger Einwirkung von 1 proz. Schwefelsäure wird es vollkommen in Menthol und reduzierenden Zucker zerlegt.

Derivate: Heptacetyl-β-menthollactosid $C_{36}H_{54}O_{18}$. Mol.-Gewicht: 774,44. 10 g Acetobrommilchzucker, 5 g Silbercarbonat und 25 g Menthol werden in 100 ccm Chloroform geschüttelt. Nach etwa 30 Minuten ist die Umsetzung vollendet; sie dauert aber in manchen Fällen bis zu 12 Stunden. Das Filtrat wird eingedampft, das überschüssige Menthol mit einem starken Dampfstrom abgetrieben (40 Minuten). Der ölige Rückstand erstarrt über Nacht zu einer harten Masse (10 g). Man löst den Rückstand in Alkohol und versetzt mit wenig Wasser, so daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Durch zweimal wiederholtes Umkrystallisieren erhält man 4 g Reinsubstanz. Als Nebenprodukt entsteht ein reduzierender Körper und vielleicht das isomere α-Acetyllactosid Lange Prismen. Tyrosinähnliche Krystalle aus verdünntem Eisessig. Schmelzp. 125—130° je nach der Art des Erhitzens. Ist geruchlos und reduziert Fehlingsche Lösung auch bei längerem Kochen nicht. Geschmacklos. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Acetylentetrachlorid; schwer löslich in Wasser, Petroläther und Ligroin. Ist äußerst widerstandsfähig gegen Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren. 0,2535 g Substanz in Acetylentetrachlorid gelöst; Gesamtgewicht 2,2645 g; spez. Gewicht 1,56; $[\alpha]_D^{19} = -29,66$ ($\pm$0,2).

β-Thiophenollactosid.[1])

Mol.-Gewicht: 434,26.

Zusammensetzung: 49,74% C, 6,03% H, 7,38% S.

$$C_6H_5 \cdot S \cdot C_{12}H_{21}O_{10} = C_{18}H_{26}O_{10}S.$$

Darstellung: Die Heptaacetylverbindung wird mit Baryt verseift wie bei der Darstellung von β-Thiophenol-d-glucosid beschrieben. Ausbeute 70% der Theorie.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin partiell hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 216° (korr. 221°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Löst sich selbst in kaltem Wasser recht leicht und schmeckt stark bitter. Aus 50—60 Teilen heißem Alkohol läßt es sich leicht umkrystallisieren. Sehr schwer löslich in Äther, Essigäther oder Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser $= -40,0°$ (0,2186 g, Gesamtgewicht 3,3898 g, $d^{20} = 1,023$). Nach einstündigem Erhitzen von 1,5 g Thiophenollactosid mit 15 ccm Normalschwefelsäure konnte aus der Flüssigkeit mit Essigäther β-Thiophenol-d-glucosid ausgezogen werden. Vielleicht ist in der Reaktionsflüssigkeit auch das α-Thiophenolglucosid vorhanden. Die wässerige Lösung enthält Galaktose.

Derivate: Heptaacetylthiophenollactosid $C_6H_5 \cdot S \cdot C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_7$. Mol.-Gewicht: 728,36. Eine Lösung von 5 g Heptaacetylbromlactose in 50 ccm Benzol wird mit einer Lösung von 2 g Thiophenol in 6 ccm 3-Normalnatronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage geschüttelt, dann die Benzollösung abgehoben, mit Wasser gewaschen und das Filtrat zur Trockne verdampft. Löst man den Rückstand, der gewöhnlich krystallinisch ist, in heißem Alkohol, so scheidet sich beim Abkühlen das Produkt aus. Ausbeute 75% der Theorie. Kleine, farblose Prismen. Schmelzp. 164° (korr. 167°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Äußerst schwer löslich in Wasser und wird infolgedessen von verdünnten wässerigen Säuren und Alkalien

[1]) Emil Fischer u. Konrad Delbrück, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1476 bis 1482 [1909].

schwer angegriffen. Recht schwer löslich in kaltem Alkohol; läßt sich aus 24 Teilen heißem Alkohol leicht umkrystallisieren. Mit Benzol und Toluol kann man bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 2 proz. Lösungen darstellen. Erheblich leichter löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{20} = -17,6°$ in Chloroform (0,6787 g; Gesamtgewicht der Lösung 14,0242 g; $d^{20} = 1,480$).

Anhydroglucoside.

Anhydromethyl-d-glucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 176,10.
Zusammensetzung: 47,70% C und 6,87% H.

$C_7H_{12}O_5$.

```
    H·C·O·CH3                          H·C·O·CH3
      |‾‾‾‾‾‾‾‾‾|                        |‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
   H—C—OH       |                     H—C—OH       |
      |         O                        |         O
  OH—C—H        |                   ┌────C·H       |
      |                  oder       |    |         |  2)
    H·C─────────                    |  H·C─────────┘
      |                             O    |
    H·C                             |  H·C—OH
      | >O                          |    |
   H2C                              └────CH2
```

Bildung und Darstellung: 10 g Triacetylmethylglucosidbromhydrin werden in 150 ccm eines Gemisches von gleichen Raumteilen Wasser und Alkohol heiß gelöst und nach Zugabe von 50 g reinem Bariumnydroxyd [$Ba(OH)_2 + 8 H_2O$] 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt (Temperatur 85—90°). Die mit Tierkohle aufgekochte und filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Essigäther 4—5 mal ausgekocht. Beim Verdampfen der Auszüge unter vermindertem Druck bleibt ein schwach gelbgefärbter Sirup, der unter 0,2—0,3 mm Druck aus einem Bade von 160—165° überdestilliert. Ausbeute 3,5 g oder 76% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser dicker Sirup. 0,1772 g in Wasser gelöst. Gesamtgewicht 2,146 g, spez. Gewicht 1,024· $[\alpha]_D^{23°} = -136,95°$. Andere Präparate zeigten auch niedrigere Werte. Schmeckt stark bitter. In Wasser äußerst leicht, in Alkohol leicht, in Essigäther ziemlich schwer löslich. Etwas hygroskopisch. Unter günstigen Bedingungen gelingt es, ein krystallinisches Hydrat zu gewinnen. Von Emulsin wird das Glucosid nicht hydrolysiert.

Anhydromenthol-d-glucosid.[3])

Mol.-Gewicht: 300,22.
Zusammensetzung: 63,95% C und 9,40% H.

$C_{16}H_{28}O_5$.

```
                    CH—CH3                                         CH—CH3
                 H2C/  \CH2                                     H2C/  \CH2
H—C────O────HC\    /CH2                      H—C────O────HC\    /CH2
  |‾‾‾‾‾‾‾‾‾|        CH                          |‾‾‾‾‾‾‾‾‾|        CH
H—C—OH      |        |                         H—C—OH      |        |
  |         O  CH3—C—CH3.        oder            |         O  CH3—C—CH3 2)
OH—C—H      |                              ┌────C—H        |
  |         |                              |    |          |
H—C ────────                               |  HC───────────┘
  |                                        O    |
H—C                                        |  H—C—OH
  | >O                                     |    |
H2C                                        └────CH2
```

Darstellung: Man löst 10 g Triacetylmentholglucosidbromhydrin in 150 ccm Alkohol und kocht nach Zugabe von 15 g festem Natriumhydroxyd 2 Stunden am Rückflußkühler.

---

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 456 [1912].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].
[3]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 464 [1912].

Nach Neutralisieren der Hauptmenge des Natriumhydroxyds mit Salzsäure wird der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und das Filtrat unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert, und die ausgeschiedene Substanz aus Essigäther und Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 4 g oder 62% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die im Exsiccator getrockneten Krystalle enthalten 4—8% Wasser. 0,1025 g in Alkohol gelöst. Gesamtgewicht 1,2409, spez. Gewicht 0,806; $[\alpha]_D^{25} = -96,73°$; $[\alpha]_D^{16°} = -95,80°$. Lange Nadeln. Schmelzpunkt nach geringem Sintern 113° (korr.). In den üblichen organischen Lösungsmitteln, besonders in der Wärme leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es teilweise und löst sich in merkbarer Menge. Beim Erkalten krystallisiert es daraus in sehr feinen Nädelchen. Wässerige Natronlauge löst in der Wärme nicht mehr wie Wasser.

Künstliche stickstoffhaltige Glucoside.

Bromtriacetylglucosaminhydrobromid läßt sich mit Oxyverbindungen zu Glucosiden des Glucosamins vereinigen, die in 2 Gruppen mit deutlich verschiedenen Eigenschaften zerfallen. Die Derivate von Oxyverbindungen, deren Radikal eine kurze offene Kette enthält, sind sehr beständig gegen Hydrolyse durch Salzsäure. Sie werden auch durch Emulsin nicht angegriffen und bilden mit Jodsilber Additionsverbindungen. Dagegen zeigen die Derivate mit aromatischen Radikalen die leichte Hydrolysierbarkeit durch Salzsäure wie die eigentlichen Glucoside. Wahrscheinlich werden sie auch durch Emulsin gespalten[1]. Mit Äthylenglykol, l-Menthol, Saligenin, Vanillin und Bromtriacetylglucosaminhydrobromid wurden keine krystallisierte Produkte erhalten. Mercaptane reagieren nicht mit Bromtriacetylglucosaminhydrobromid[1].

α-Aminomethyl-d-glucosid.[2]

Mol.-Gewicht: 193,13.

Zusammensetzung: 43,50% C, 7,83% H, 7,25% N.

$C_7H_{15}O_5N$.

Die Konstitution ist vielleicht[3]:

```
     ┌──────────┐
H—C—O          │                  HC─────────────┐
  |            │                    |╲             │
H—C—NH2        │                H—C—NH2·O·CH3    │
  |  |         O               OH—C—H            │
  |  CH3       │      oder        |              │
OH—C—N         │                H—C──────────────O
  |            │                  |
H—C────────────┘                H—C—OH
  |                               |
H—C—OH                            CH2·OH
  |
  CH2·OH
```

Darstellung: Man bereitet eine 5 proz. Lösung des Triacetylderivates in Wasser, das 2% Bromwasserstoffsäure enthält, und erwärmt die Lösung auf 50° mehrere Stunden bis das Drehungsvermögen von + 19,5° auf — 6,5° umgewandelt wird. Man entfernt die Säure mit Silbercarbonat und isoliert die freie Base als Chlorhydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch salpetrige Säure in einen stickstofffreien, stark reduzierenden Sirup verwandelt, der kein Methylglucosid enthält. Durch konz. Natronlauge wird es selbst bei 160° nur langsam und vollständig unter Bildung von Methylamin zersetzt[3].

Derivate: **α-Aminomethyl-d-glucosidhydrochlorid** $C_6H_{12}O_4N(O \cdot CH_3)HCl$. Nadeln aus salzsaurer Lösung durch Aceton abgeschieden. Schmelzp. 185—187° unter Zersetzung.

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **103**, 41—56 [1913].

[2]) James Colquhoun Irvine, David Nicoll u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **99**, 250—260 [1911].

[3]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **101**, 1128 bis 1146 [1912].

Leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von wechselnder Menge aus der α- und β-Verbindung, da der Schmelzpunkt und das Drehungsvermögen nicht konstant sind. $[\alpha]_D^{20} = -19,5°$ in Wasser ($c = 3,892$); $[\alpha]_D^{20°} = -13,95°$ in Methylalkohol ($c = 2,15$). Ein höher schmelzendes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20} = -16,7°$ in Methylalkohol ($c = 2,581$). Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure salzsaures Glucosamin. Die Einwirkung von 10 proz. Salzsäure ist sehr unvollständig. Alle Verbindungen des Methylglucosamins reagieren mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung, es gelang aber nicht, ein Umwandlungsprodukt zu isolieren. Mit Natronlauge tritt unter Ammoniakentwicklung und Braunfärbung Zersetzung ein. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Zersetzt sich bei 190,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = -24,22°$ ($c = 8,9580$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = -16,65°$ ($c = 2,7030$ in Methylalkohol).

α-Aminomethylglucosidhydrobromid [1]) $C_6H_{12}O_4N(OCH_3) \cdot HBr$. Nadeln aus Methylalkohol + Äther. Zersetzt sich bei 181° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -20,23°$ ($c = 2,423$ in Wasser).

Triacetyl-α-aminomethyl-d-glucosidhydrobromid $C_{12}H_{18}O_7N(O \cdot CH_3)HBr$. Mol.-Gewicht: 400,11. Man bereitet eine 5 proz. Lösung von Bromtriacetylglucosaminhydrobromid in abs. Methylalkohol, der 1% wasserfreien Pyridin enthält. Die optische Untersuchung des Filtrates zeigt, daß die Reaktion nach 6 Stunden quantitativ verlaufen ist. Man dampft die Flüssigkeit unter 20/15 mm Druck und krystallisiert den Rückstand aus Methylalkohol, dem geringe Mengen Äther zugesetzt sind. Ausbeute 52%. Dünne Prismen. Schmelzp. 230—233° unter vollständiger Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig löslich in Aceton, unlöslich in Essigäther, Chloroform, Benzol, Äther. $[\alpha]_D = +20,56°$ in Wasser ($c = 1,240$); $[\alpha]_D = +20,26°$ in Methylalkohol ($c = 2,098$). Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure Glucosaminhydrochlorid, bei der partiellen Hydrolyse mit Barytwasser Methylglucosamin neben geringen Mengen einer Bariumverbindung: $Ba_2C_6H_9O_5N$, die vielleicht ein Derivat des Glucosamins darstellt, und ihre Bildung vermutlich einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials verdankt.

α-Monomethylaminomethylglucosid [1]) $C_8H_{17}O_5N$

```
   CH · O · CH3           |               H—C—O                  |
   |                      |               |  |   CH3             |
H—C—NH · CH3              O               H—C—NH<                O
   |                      |     oder         |    CH3            |
OH—C—H                    |               OH—C—H                 |
   |                      |                  |                   |
H—C———————————————————————                H—C————————————————————
   |                                         |
H—C—OH                                    H—C—OH
   |                                         |
   CH2 · OH                                  CH2 · OH
```

Entsteht bei der Methylierung von α-Aminomethylglucosid in Methylalkohol 6 mal mit 6 Mol. Methyljodid und 3 Mol. Silberoxyd. Die gesammelten Silberrückstände enthalten neben Jodsilber die Verbindung $C_8H_{17}O_5N \cdot AgJ$ als weißes Pulver (Zersetzungsp. 74°, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln). Diese zerfällt beim Kochen mit Wasser in Jodsilber und a-Monomethylaminomethylglucosid. Wachsartige Blättchen aus Alkohol + Äther. Schmelzp. 89—90°. Zersetzt sich bei 215°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig löslich in Benzol, Essigäther, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20} = -12,99°$ ($c = 2,0002$ in Wasser). Verhält sich wie ein Glucosid. Ist neutral, bildet keine definierten Salze mit Säuren. Wird durch 3 stündiges Erhitzen mit viel konz. Salzsäure auf 100° zu Methylaminoglucose $C_6H_{12}O_5N \cdot CH_3$ hydrolysiert [1]).

α-Dimethylaminomethylglucosid [1]) $C_9H_{19}O_5N = C_6H_{10}O_5 \cdot N(CH_3)_3$

```
H—C—O · CH3              |               H—C—O                   |
   |     CH3             |               |  |   CH3              |
H—C · N<                 O               H—C—N<CH3               O
   |     CH3             |                  |   CH3              |
OH—C—H                   |     oder      OH—C—H                  |
   |                     |                  |                    |
H—C——————————————————————                H—C—————————————————————
   |                                        |
H—C—OH                                   H—C—OH
   |                                        |
   CH2 · OH                                 CH2 · OH
```

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **101**, 1128 bis 1146 [1912].

Neben den Silberrückständen bei der Darstellung von α-Monomethylmethylglucosid erhält man einen löslichen Sirup, der durch 3 weitere Methylierungen in die Silberverbindung $C_9H_{19}O_5N \cdot AgJ$ (gelbliches Krystallpulver) überführt wird, die durch siedendes Wasser in Jodsilber und α-Dimethylaminomethylglucosid zerfällt. Farbloser Sirup. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Beim Erhitzen mit konz. wässerigem Barytwasser oder mit 3n-Natronlauge entsteht neben Di- und Trimethylamin Methylglucosid[1]).

α-Aminoäthylglucosid.[2])

Mol.-Gewicht: 207,15.
Zusammensetzung: 46,34% C, 8,27% H, 6,76% N.

$$C_8H_{17}O_5N.$$

$$C_6H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_2H_5.$$

```
                    ┌──────────O──────────┐
HO · CH2 · CH(OH) · CH · CH(OH) · CH · CH
                                   |     |
                                  H2N ── O
                                         |
                                        C2H5
```

Bildung: Entsteht bei der Hydrolyse der Triacetylverbindung wie α-Aminomethylglucosid.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin nicht hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet Nadeln aus Alkohol. Wird bei 195° braun, zersetzt sich bei 213—214° (korr.). Unlöslich in organischen Flüssigkeiten außer Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = -27,75°$ ($c = 2,6850$ in Wasser). Wird durch konz. Salzsäure nur sehr langsam hydrolysiert.

Derivate: Triacetyl-α-aminoäthylglucosidhydrobromid $C_{12}H_{18}O_7N \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot HBr$. Aus 10 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid und 6,3 g Morphin in Alkohol. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 250° unter Zersetzung, nachdem bei 220° Bräunung eintritt. $[\alpha]_D^{20} = +12,5°$ ($c = 1,806$) in Methylalkohol. Wird erst durch siedende konz. Salzsäure hydrolysiert.

α-Aminoamyl-d-glucosid.[2])

Mol.-Gewicht: 235,18.
Zusammensetzung: 51,02% C, 9,00% H, 5,96% N.

$$C_{10}H_{21}O_5N.$$

$$C_6H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_4H_9.$$

```
                    ┌──────────O──────────┐
HO · CH2 · CH(OH) · CH · CH(OH) · CH · CH
                                   |     |
                                  H2N ── O
                                         |
                                        C4H9
```

Derivate: Triacetyl-α-aminoamylglucosidhydrobromid $C_{12}H_{18}O_7N \cdot O \cdot C_5H_{11} \cdot HBr$. Aus 10 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid, 5,28 g Amylalkohol und 1,5 g Pyridin. Nadeln aus Äther + 40% Alkohol. Wird bei 217° braun, zersetzt sich bei 227°. $[\alpha]_D = +10,4°$ ($c = 1,687$ in Methylalkohol). Ist sehr beständig gegen Hydrolyse. Die Acetylgruppen konnten bisher nicht ohne vollständige Zersetzung abgespalten werden.

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **101**, 1128 bis 1146 [1912].

[2]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **103**, 41—56 [1913].

α-Aminobenzyl-d-glucosid.[1]

Mol.-Gewicht: 269,16.
Zusammensetzung: 57,96% C, 7,11% H, 5,20% N.

$$C_{13}H_{19}O_5N.$$

$$C_6H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_7H_7.$$

```
                  ———— — O — ————                         CH CH
HO · CH2 · CH(OH) · CH — CH(OH) · CH · CH · O · H2C · C⟨      ⟩CH
                                     |                    CH CH
                                    H2N
```

Darstellung: Aus Triacetyl-α-aminobenzylglucosidhydrobromid bei 3stündigem Erhitzen mit 2proz. methylalkoholischer Salzsäure auf 70°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet Krystalle aus Methylalkohol durch Äther gefällt. Zersetzt sich bei 176° (korr.) nach vorherigem Braunwerden. $[\alpha]_D = -51,2°$ ($c = 1$ in Wasser).

Derivate: Triacetyl-α-aminobenzylglucosidhydrobromid $C_{12}H_{18}O_7N \cdot O \cdot C_7H_7 \cdot HBr$. Aus 18 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid, 4,32 g Benzylalkohol und 3,18 g Pyridin. Krystalle aus 3 Teilen Äther + 1 Teil Alkohol. Schmelzp. 235—236° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = +52,11°$ ($c = 1,372$ in Methylalkohol). Wird leicht hydrolysiert.

α-Aminohelicin.[1]

Mol.-Gewicht: 321,61.
Zusammensetzung: 48,51% C, 5,64% H, 4,36% N, 11,02% Cl.

$$C_{13}H_{18}O_6NCl.$$

$$C_6H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot HCl.$$

```
                  ————————— O —————                     C · CHO
HO · CH2 · CH(OH) · CH · CH(OH) · CH · CH · O · C⟨ ⟩CH
                                     NH2           HC⟨ ⟩CH
                                      |               CH
                                     HCl
```

Darstellung: Aus Triacetyl-α-aminohelicin bei 1½stündigem Kochen mit 2proz. methylalkoholischer Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet Nadeln aus Alkohol + Äther. Zersetzt sich bei 180° (korr.). $[\alpha]_D = -8,97°$ in Wasser. Wird sehr leicht hydrolysiert.

Derivate: Triacetyl-α-aminohelicinhydrobromid (Triacetyl-α-amino-o-aldehydophenylglucosidhydrobromid) $C_{12}H_{18}O_7N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot HBr$. Aus 13 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid, 2,3 g Pyridin und 10,8 g Salicylaldehyd in Äther. Weiße Krystalle aus Äther + Petroläther. Wird bei 170° braun und zersetzt sich bei 216°. Leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +200,09°$ ($c = 1,4943$ in Methylalkohol). Das Drehungsvermögen sinkt nach 1500 Stunden auf $+43,49°$ infolge Bildung eines Methylalkoholats, das sehr leicht Methylalkohol wieder abspaltet, aber durch Eindampfen bei 10° und 12 mm als farbloser Sirup erhalten werden kann.

Morphin-d-glucosid.[2]

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 447,24.
Zusammensetzung (wasserfrei): 61,71% C, 6,54% H, 3,13% N.

$$C_{23}H_{29}O_8N \cdot H_2O.$$

Bildung: Entsteht bei der alkalischen Verseifung des Morphintetraacetylglucosids oder direkt aus Morphin, Acetobromglucose und Natriumhydroxyd in Aceton + Wasser.

---

[1] James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **103**, 41—56 [1913].
[2] C. Mannich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **394**, 223—228 [1912].

Physiologische Eigenschaften: Scheint den Organismus nicht anders zu beeinflussen als die äquivalente Menge Morphin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bitter schmeckende Nadeln aus 50proz. Alkohol. Schmelzp. 183—193°. Das Krystallwasser entweicht bei 130° und wird beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen. Reduziert Fehlingsche Lösung beim kurzen Kochen nicht. Wird durch Wasser in Morphin und Glucose gespalten.

Derivate: Morphintetraacetylglucosid $C_{31}H_{37}O_{12}N \cdot H_2O = C_{17}H_{18}O_3N \cdot C_6H_7O(CH_3CO)_4 \cdot H_2O$. Aus Morphin in Natronlauge mit Acetobromglucose in Äther. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 154—156°.

Morphintetraacetylglucosidhydrochlorid. Schmelzp. gegen 220° unter Zersetzung. Löslich in Wasser.

α-Aminomorphinglucosid.[1])

Mol.-Gewicht: 446,26.
Zusammensetzung: 63,29% C, 6,78% H, 6,28% N.

$$C_{23}H_{30}O_7N_2.$$

$$C_6H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_{17}H_{18}O_2N.$$

Bildung: Entsteht aus den Nebenprodukten der mittels Morphin dargestellten Aminoglucoside beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Methylalkohol, mit Äther gefällt. Wird bei 160° braun und zersetzt sich bei 248°. $[\alpha]_D = -113,5°$ ($c = 1$ in Methylalkohol). Reagiert nicht mit Fehlingscher Lösung. Ist sehr leicht hydrolysierbar.

Derivate: Chlorhydrat $C_6H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_{17}H_{18}O_2N \cdot HCl$. Tafeln. Zersetzt sich bei 204° (korr.).

ε-Aminomethylglucosidhydrobromid.[2])

Mol.-Gewicht: 274,09.
Zusammensetzung: 30,65% C, 5,88% H, 29,17% Br, 5,11% N.

$$C_7H_{16}O_5NBr.$$

```
   H · C · O · CH3
      |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
  H — C — OH       |
      |            O
 OH — C — H        |   3)
      |            |
  H — C ———————————
      |
  H — C — OH
      |
     CH2 · NH2 · HBr
```

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Triacetylmethylglucosidbromhydrin.

Darstellung: In ein stark gekühltes Einschmelzrohr leitet man durch Calciumoxyd getrocknetes Ammoniak ein, bis die Menge der Flüssigkeit 12—15 ccm beträgt, läßt das Ammoniak gefrieren, gibt dann 10 g reines, gepulvertes Triacetylmethylglucosidbromhydrin zu und schließt das Rohr durch Abschmelzen. Beim Auftauen des Ammoniaks erfolgt im Verlauf von 1—2 Stunden klare Lösung. Nach 7tägigem Stehen bei 15—18° wird das Rohr stark abgekühlt, die Capillare geöffnet und das Ammoniak langsam verdunstet. Der zurückbleibende Sirup wird in abs. Alkohol gelöst, verdampft und der Rückstand mit trocknem warmem Essigäther ausgeschüttelt, wobei das leicht lösliche Acetamid entfernt wird. Der Rückstand wird in wenig heißem, trockenem Methylalkohol gelöst und mit viel trockenem Essigäther gefällt. Die anfangs sirupöse Ausscheidung erstarrt über Nacht krystallinisch. Zur Entfernung des Bromammoniums wird es mit Alkohol ausgekocht. Ausbeute 4 g oder 56% der Theorie. Zur

---

[1]) James Colquhoun Irvine u. Alexander Hynd, Journ. Chem. Soc. **103**, 41—56 [1913].
[2]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 133 [1911].
[3]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3763 [1912].

völligen Reinigung wird das Salz in heißem, trockenem Methylalkohol gelöst und durch trockenen Äther gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, lange Nadeln, die zu Büscheln oder kugeligen Aggregaten vereinigt sind, zuweilen auch blumen- oder tannenzweigartige Formen. Der Geschmack ist schwach salzig, aber wenig charakteristisch. Die wässerige Lösung reagiert auf Lackmus äußerst schwach sauer. Im Capillarrohr, rasch erhitzt, färbt es sich gegen 200° braun und schmilzt bei etwa 205° (korr.) unter Aufbrausen und Schwarzfärbung. Löst sich äußerst leicht in Wasser, leicht in warmem Methylalkohol, dagegen selbst in der Wärme recht schwer in abs. Äthylalkohol. Von Essigäther, Benzol, Chloroform und Äther wird es kaum aufgenommen. 0,2476 g in Wasser; Gesamtgewicht 2,6201 g, spez. Gewicht 1,041; $[\alpha]_D^{20} = -21,2$ ($\pm$ 0,2°). Beim Schütteln der wässerigen Lösung mit Chlorsilber bleibt im Filtrate das Hydrochlorid. Mit Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung entsteht das freie Aminomethylglucosid.

ε-Aminomethylglucosidhydrochlorid.

Mol.-Gewicht: 229,58.

Zusammensetzung: 36,59% C, 6,98% H, 6,08% N, 15,44% Cl.

$C_7H_{16}O_5NCl$.

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von Chlorsilber auf die wässerige Lösung des Aminomethylglucosidbromhydrins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Salz gleicht dem Hydrobromid in Krystallform, Löslichkeit und Geschmack. Im Capillarrohr rasch erhitzt, zersetzt es sich nach vorheriger Gelbfärbung gegen 210° (215° korr.). 0,2592 g in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 2,6825 g; spez. Gewicht 1,034 $[\alpha]_D^{20} = -25,1$ ($\pm$ 0,2°). Wird das Salz mit der 10fachen Menge n-Salzsäure im geschlossenen Gefäß 2 Stunden auf 100° erhitzt und die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet, so wird der zurückbleibende Sirup beim Verreiben mit Alkohol fest. Das Produkt zeigt alle Eigenschaften eines salzsauren Aminozuckers. Es reduziert in der Wärme stark Fehlingsche Lösung und bräunt sich rasch beim Erhitzen mit Alkalien. In beiden Fällen wird Ammoniak entbunden. Das Salz ist aber sicher verschieden von dem salzsauren Glucosamin, denn es löst sich in Wasser und starker Salzsäure viel leichter. Außerdem wird es beim Erwärmen mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade ähnlich den gewöhnlichen Zuckern ziemlich rasch zersetzt, wobei die Lösung sich erst gelb und später dunkel färbt. Unter denselben Bedingungen ist das salzsaure Glucosamin beständig. Endlich scheint es beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wässeriger Lösung kein Phenylglucosazon, sondern ein andere , schwerer krystallisierendes Osazon zu geben.

ε-Aminomethylglucosid.[1])

Entsteht beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung des Hydrobromids mit Silberoxyd. Man befreit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber und dampft die filtrierte Lösung zum Sirup ein. Dieser löst sich leicht in Methylalkohol und auf Zusatz von Äther fällt ein flockiger Niederschlag aus.

B. Natürliche Glucoside.

I. Glucose-Glucoside.

a) Aglykon mit bekannter Konstitution.

Arbutin (Bd. II, S. 608).

Vorkommen: In den Blättern verschiedener Birnarten. Am glykosidreichsten waren die Blätter der Carisibirne (pro Kilogramm 12—14 g)[2]). In den Blättern der wilden Birne,

[1]) Emil Fischer u. Karl Zach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 135 [1911].

[2]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 81—84 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 746.

der Arten: Bon Chrétien Williams, Schmalzbirne von Arenberg und prächtige Schmalzbirne [1]). In Pyrola rotundifolia L. 1% [2]). In den Blättern von Grevillea robusta (Proteaceae). Die Blätter von Bankia intergrifolia L. und Hakea suaveolens (Proteaceae) enthalten ebenfalls aber geringe Mengen des Glucosids [3]). In den Blättern der Bärentrauben (Arctostaphylos uva ursi L.) befindet sich 8,5—9,2% Arbutin + Methylarbutin [4]).

Bildung: In 60—70 proz. Glycerinlösung bewirkte 5% trocknes Emulsin in einem Gemisch von 15% Hydrochinon und 20% Glucose eine Synthese von 32% der Glucose zu Arbutin (?) [5]). Aus Acetobromglucose und Hydrochinon entsteht Tetraacetylarbutin, das bei der Hydrolyse mit Barytwasser Arbutin gibt [6]).

Darstellung: Aus einem Gemisch von Arbutin und Methylarbutin wird das wahre Arbutin durch Kaliumhydroxyd gefällt. Zur Darstellung des wahren Arbutins löst man 15 g des käuflichen Arbutins kalt in 500 ccm 95 proz. Alkohol und gibt eine klare Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 125 ccm 95 proz. Alkohols hinzu, worauf ein weißer sirupöser (im Laufe der Zeit in eine weiße Krystallmasse übergehender) Niederschlag entsteht. Sobald sich die überstehende Flüssigkeit geklärt hat, löst man den Niederschlag bei Wasserbadtemperatur in einem Gemisch aus 75 ccm 95 proz. Alkohol und 7 ccm Eisessig, setzt 5 g Calciumcarbonat hinzu und destilliert den Alkohol ab. Man behandelt den Rückstand nacheinander mit 100, 50 und 50 ccm heißem Wasser, gibt zum Filtrat 2 g Calciumcarbonat, dampft unter vermindertem Druck zur Trockne und erschöpft den Rückstand wiederholt mit 500 ccm heißem, feuchtem Essigäther [7]).

Nachweis und Bestimmung: Mikrochemischer Nachweis. Das betreffende Pflanzenmaterial wird gepulvert oder fein zerschnitten auf dem Objektträger mit 2—3 Tropfen verdünnter Salzsäure (1 : 10) vermischt und einige Minuten stehen gelassen. Jetzt bringt man das Gemisch auf eine Asbestplatte, legt einen zweiten Objektträger in 3 mm Abstand als Rezipienten auf und sublimiert. Die Krystallformen des heraussublimierten Hydrochinons sind recht verschieden [8]).

Bestimmung des Arbutins im Harn [9]): Der neutralisierte Harn wird mit basischem Bleiacetat unter Vermeidung eines Überschusses völlig ausgefällt. Man versetzt das Filtrat mit wenig Ammoniak und abermals mit Bleiacetat bis zur völligen Fällung. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, dann das Filtrat mit 15 proz. Schwefelsäure 1 Stunde gekocht, mit Bariumcarbonat neutralisiert, bei schwach saurer Reaktion eingedampft und die Flüssigkeit in einem geeichten Gärungsröhrchen vergoren. Es gelingt so, 0,35 g Arbutin im Liter Harn nachzuweisen und abzuschätzen. Gleichzeitig vorhandene Glucuronsäure erhöhen die gefundenen Werte. Falls der Harn schon vor der Säurehydrolyse Glucose enthält, so wird diese zunächst durch Gärung mit Hefe beseitigt.

Physiologische Eigenschaften: Die Blätter der untersuchten Birnsorten (Gute Luise und Carisi di Frage) enthalten im Herbst annähernd dieselbe Menge Arbutin wie im Mai [10]). Zur Zeit des Blätterfalles werden die Blätter von mehreren Birnsorten schwarz, während die Blätter anderer Arten nur goldgelb bzw. erst dann schwarz werden, wenn sie abgefallen sind. Das Schwarzwerden der Blätter ist auf eine Hydrolyse des Arbutins durch das in den Blättern gleichzeitig vorhandene Emulsin und eine darauffolgende Oxydation des abgespaltenen Hydrochinons zurückzuführen. Die Gelbfärbung der anderen Sorten deutet auf die Gegenwart von Methylarbutin [10]). Verhalten gegen Bohnen und Maispflanzen [11]). Das Ver-

---

[1]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 468—471 [1911]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 145—151 [1911].

[2]) A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 193—203 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1484.

[3]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1106—1108 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 425—430 [1912].

[4]) A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 441—446 [1911].

[5]) W. M. Bayliss, Journ. of Physiol. **43**, 455—466 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1668.

[6]) C. Mannich, Archiv d. Pharmazie **250**, 547—560 [1912].

[7]) H. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 248—253 [1910].

[8]) O. Tunmann, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **21**, 312 [1911].

[9]) Robert Bass, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **10**, 120—131 [1911].

[10]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 5—13 [1911].

[11]) G. Ciamician u. C. Ravenna, Gazz. chim. ital. **38**, I, 682—697 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 806.

halten gegen Hefe in Gegenwart und in Abwesenheit von Enzym hat Bokorny[1]) untersucht. Wird durch ein Enzym aus Penicillium Camenberti hydrolysiert[2]). Wird durch ein auf getrockneten spanischen Malagatrauben gefundenes, schleimbildendes Stäbchen schwach vergoren[3]). Menschliche Placenta spaltet Arbutin[4]). Bei den Versuchen in vivo trat nur nach oraler Eingabe größerer Dosen (1, 5—2,5 g Arbutin pro Kilogramm Kaninchen) Hydrochinon, nie unverändertes Glucosid, im Harne auf. Bei subcutaner Eingabe findet man beim Kaninchen nach einer Dose von etwa 0,4 g Arbutin an pro Kilogramm bereits unverändertes Glykosid. Beim Hunde ist die Toleranzgröße für subcutane Zuführung etwa halb so groß. Sind die oralen Dosen kleiner als die obengenannten, wie bei der üblichen Arbutineingabe oder Verwendung von Foliae uvae ursi, welche nach einer Hydrochinonbestimmung etwa 4% Arbutin enthalten, so findet sich sämtliches Hydrochinon im Harn als gepaarte Schwefelsäure oder Glucuronsäure. Im Sinne einer durch freies Hydrochinon ausgeübten antiseptischen Wirkung auf den Harn besteht also ein Nutzen des Arbutins bzw. der Foliae uvae ursi nicht. Nach Arbutineingabe findet sich nicht mehr Hydrochinonglucuronsäure im Harne als nach der entsprechenden Hydrochinonmenge. Leber und Niere des Kaninchens, der Katze, des Schweines, nicht aber die entsprechenden Organe des Hundes hydrolysieren Arbutin bis 50%[5]). Die fermentative Synthese (?) von Arbutin und ebenso dessen Hydrolyse wird durch Serumzusatz gehemmt[6]). Wird durch Emulsin in alkoholischer Lösung in der gleichen Weise hydrolysiert wie das Salicin. In Gegenwart von pulverförmigem Emulsin ist die Hydrolyse hier eine weniger weitgehende als bei den anderen Glucosiden, auch kommt sie rascher zum Stillstand als dort[7]). Enzymolytische Reduktionszahl 700.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das käufliche Arbutin enthält nach der Methoxylbestimmung zwischen 5—40% Methylarbutin. Versuche zur Trennung des Arbutins von Methylarbutin, nach der Methode von Hérissey[8]) oder mit Hilfe von Hexamethylentetramin oder der Acetylverbindung, führen immer zu Produkten, die noch geringe Mengen Methylarbutin enthalten[9]). Schmelzp. wasserhaltig 143°, wasserfrei 195° auf dem Maquenneblock. $[\alpha]_D$ der wasserhaltigen Substanz = —60,38° (p = 3,2016), der wasserfreien Substanz = —63,84°. Wird in wässeriger Lösung durch Ferrichlorid und Jungmannssches Reagens blau gefärbt[10]). $[\alpha]_D$ = —59° 83′ (p = 0,7973 des wasserhaltigen Präparates); $[\alpha]_D$ = —63,45° des wasserfreien Präparates[11]). Das synthetische Produkt bildet weiße, bitterschmeckende Nadeln aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° oder unter vermindertem Druck entweicht. Sehr hygroskopisch. Schmilzt wasserhaltig bei 163—164°, erstarrt dann wieder und schmilzt von neuem bei 199,5—200° (korr.); $[\alpha]_D^{17,5}$ des wasserhaltigen Produktes = —60,34° (0,6133 g gelöst in 12,9447 g)[9]).

Derivate: Additionsprodukt mit Hexamethylentetramin[9])[12]) $C_{12}H_{16}O_7 \cdot N_4(CH_2)_6$. Man löst 2 Teile Arbutin und 1 Teil Hexamethylentetramin in 3 Teilen Wasser, dampft die Lösung zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol oder Methylalkohol um. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Pentaacetylverbindung des Arbutins[9]) $C_{22}H_{26}O_{12}$. Weiße geschmacklose Nadeln oder Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 144—145°. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalilaugen, löslich in den organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Th. Bokorny, Chem.-Ztg. **34**, 1—2 [1910].
[2]) Arthur Wayland Dox, U. S. Departm. of Agric. Bull. **120**; Chem. Centralbl. **1910**, II, 172.
[3]) W. Biernacki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **29**. 166—169 [1911].
[4]) R. Kobert, Sitzungsberichte u. Abhandl. d. naturforsch. Gesellschaft zu Rostock **1909**, April; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1939.
[5]) Robert Bass, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **10**, 120—131 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 741.
[6]) W. M. Bayliss, Journ. of Physiol. **43**, 455—466 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1668.
[7]) Em. Bourquelot u. M. Bridel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **28**, 145—218 [1913].
[8]) Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 444 [1910].
[9]) C. Mannich, Archiv d. Pharmazie **250**, 547—560 [1912].
[10]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 97—104 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1064.
[11]) H. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim [7] **2**, 248—253 [1910].
[12]) C. Mannich, Göttingen, D. R. P. Kl. 12p, Nr. 250 884 vom 17. August 1911 (12. Sept. 1912).

Tetraacetylverbindung des Arbutins[1]) $C_{20}H_{24}O_{11}$. Aus Acetobromglucose und Hydrochinon. Ausbeute mäßig. Weiße Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in Natronlauge und den organischen Lösungsmitteln[1]).

Methylarbutin (Bd. II, S. 610).

Vorkommen: In den Blättern verschiedener Birnsorten enthalten. Die Blätter solcher Bäume werden zur Zeit des Blätterfalles goldgelb und werden erst dann schwarz, wenn sie abgefallen sind[2]).

Darstellung: Käufliches Arbutin enthält nach der Methoxylbestimmung immer 5 bis 40% Methylarbutin. Man erhält aus dem mit etwa 40% Methylarbutin verunreinigten Produkt reines Methylarbutin mit Hilfe von Hexamethylentetramin und verdünnter Natronlauge[1]).

Physiologische Eigenschaften[3]): Wird durch Emulsin nicht dunkel gefärbt, andererseits wird durch dieses Enzym rascher hydrolysiert als das Arbutin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. Zieht in dieser Form aus der Luft kein Wasser an, während es aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert, welches unter vermindertem Druck entweicht, an der Luft aber wieder aufgenommen wird. Schmilzt zunächst bei 158—160°, erstarrt dann wieder und schmilzt von neuem bei 175°. Der erste Schmelzpunkt ist nicht immer zu beobachten, da anscheinend bisweilen direkt die hochschmelzende Modifikation aus der Lösung auskrystallisiert[1]). Löslich bei 18° in 45,6 Teilen 95 proz. Alkohol und 434 Teilen wasserfreiem Essigäther. Gibt weder die Jungmannsche Reaktion, noch wird es durch Ferrichlorid gefärbt; beides tritt jedoch mit dem Spaltungsprodukt, dem Methylhydrochinon ein. Methylhydrochinon reduziert nicht Fehlingsche Lösung[3]). Eine Lösung von Methylarbutin färbt sich nach $^1/_2$-stündiger Einwirkung der ultravioletten Strahlen schwach[4]). Enzymolytische Reduktionszahl 326.

Derivate: Methylarbutintetraacetylverbindung[1]) $C_{21}H_{26}O_{11}$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 95,5—96,5°.

Phlorrhizin (Bd. II, S. 611).

Physiologische Eigenschaften: Die richtige Methode zur Erzeugung von Glykosurie mit Phlorrhizin hat Cremer[5]) angegeben. Die weitere Entwicklung[6]) der Methode hat sich bis jetzt wie folgt verfeinert[7]). Man spritzt dem Tiere alle 8 Stunden 2 g Phlorrhizin, die in 25 ccm 1,2 proz. Lösung von kohlensaurem Natron aufgelöst und auf 40° erwärmt sind, subcutan. Nachts kann die Zeit zwischen 2 Injektionen 10 Stunden dauern, aber dann sollte die 12stündige Periode des Harnsammels 2 Stunden nach der Morgeninjektion beendet sein. Dies sichert die Entfernung aller Glucose, die während der langen Nachtzeit im Körper zurückbleiben könnte. Der erste Tag der Behandlung mit Phlorrhizin ist immer von einer Ausschwemmung von Zucker aus dem Körper begleitet. Am zweiten Tag erhält der Hund ein kaltes Bad und wird dann mehrere Stunden (6) in einem großen kalten Zimmer bei 0° gehalten, so daß Kälteschauer eintreten und das Körperglykogen entfernt wird[7]). Am folgenden Tag ist ein bestimmtes Verhältnis von Glucose zum Stickstoff im Harn, welches von Periode zu Periode während des Experimentes fortdauert und die Basis der Versuche bildet. Einige Phlorrhizinpräparate erzeugen Tetanus und den Tod der Hunde; solche Präparate sind unbrauchbar[8]). Bei den mit Fleisch gefütterten Hunden wird nach Phlorrhizininjektion die Eiweißzersetzung nicht oder nur unbedeutend vergrößert; eine deutliche Eiweißzersetzung

---

[1]) C. Mannich, Archiv d. Pharmazie **250**, 547—560 [1912].

[2]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 5—13 [1911].

[3]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 62—66 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1145.

[4]) A. Lesure, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 575—576 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 623.

[5]) Cremer u. Ritter, Zeitschr. f. Biol. **29**, 256 [1892].

[6]) Reilly, Nolau u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **1**, 395 [1898]. — Stiles u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 67 [1903]. — Lusk, Zeitschr. f. Biol. **36**, 82 [1898]; **42**, 31 [1901].

[7]) Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **22**, 163 [1908].

[8]) Halsey, Sitzungsberichte d. Gesellschaft z. Beförderung d. ges. Naturwissenschaften, Marburg **1889**, 102. — Lusk, Zeitschr. f. Biol. **42**, 37 [1901].

tritt bei hungernden Tieren auf[1]). Cremer und Ritter[2]) injizierten 2 Karenzkaninchen Phlorrhizin unter die Haut, dem einen täglich 3 g, dem anderen 1 g, und verfolgten genau die Ausscheidung von Zucker und Stickstoff im Harne während längerer Zeit. Da die Glykosurie stets von einer Steigerung der Stickstoffausscheidung begleitet wurde, und da der Harnstickstoff sich zum ausgeschiedenen Zucker verhielt wie 1:2,9 — ein Verhältnis, das bei Pankreasdiabetes des Hundes beobachtet wurde —, so waren die Autoren zur Ansicht geneigt, daß in zerfallendem Eiweiß eine mächtige Traubenzuckerquelle für den Organismus besteht[2]). M. Kumagawa und R. Hayashi[3]) stellten Versuche an mit 2 fastenden phlorrhizinierten Hündinnen. In beiden Fällen trat eine bedeutende Steigerung der Eiweißzersetzung mit gleichzeitiger Zuckerausscheidung auf. Die ausgeschiedene Zuckermenge bleibt in beiden Fällen hinter derjenigen zurück, welche sich theoretisch aus der infolge der Phloridzininjektion vermehrten Eiweißzersetzung berechnen läßt. Die Versuche von Lusk[4]) sprechen ebenfalls für die starke Eiweißzersetzung an phlorrhizinierten Hungertieren. Otto Loewi[5]) suchte nachzuweisen, daß die Größe der Zucker- und Stickstoffausscheidung im Harne bei der Phlorrhizinvergiftung abhängig von der Applikationsweise des Phlorrhizins ist. Er reichte zuerst einer mit Fleisch gefütterten Hündin von 1767 g 3 × 2 g Phlorrhizin per os dar, injizierte dann die gleiche Dosis subcutan und fand, daß die Zuckerausscheidung nach Eingabe per os 52,8 g, nach subcutaner Injektion 126,4 g war. Die Stickstoffausfuhr stieg im ersten Fall um höchstens 1 g, im zweiten Fall um ca. 5 g. Nach Phlorrhizininjektion zeigt sich bei Hungerkaninchen eine bedeutende und prozentische Vermehrung der formoltitrierbaren Stoffe, der Aminosäure im Harn, die gleichen Schritt mit der Ausfuhr des Gesamtstickstoffs hält. Der Harnstoff verläuft in seiner absoluten Menge dem Gesamtstickstoff ziemlich parallel, seine relative Menge zum letzteren aber bleibt stets innerhalb der physiologischen Grenzen. Die Ammoniakausscheidung erfährt erst kurz vor dem Tode eine auffallende absolute und relative Steigerung. Der Hungerzustand als solcher und für sich allein bedingt bei Kaninchen entweder keine, oder erst kurz vor dem Tode auftretende geringfügige Steigerung der Aminosäureausscheidung. Demnach besitzt Phlorrhizin eine spezifische Wirkung auf die Ausscheidung der formoltitrierbaren Stoffe: Aminosäuren[6]). Nach Injektion von 0,001 g Phlorrhizin tritt bei gesunden Hunden stets Diabetes ein[7]). Die subcutane, intramuskuläre oder intraperitoneale Injektion einer wässerigen Lösung von 0,02—0,05 g Phlorrhizin erzeugt bei Fröschen eine 9—10tägige starke Zuckerausscheidung. Wird der Harn eines phlorrhizindiabetischen Frosches konzentriert und einem zweiten Frosch injiziert, so erkrankt auch dieser an Diabetes, eine Erscheinung, die beweist, daß der wirksame Bestandteil des Phlorrhizins im Harn wieder ausgeschieden wird. War den Fröschen vor Injektion des Phlorrhizins die Leber exstirpiert worden, so tritt der Diabetes, wenn auch in abgeschwächter Form, dennoch ein[8]). An phlorrhizinvergifteten, mit kohlenhydrathaltiger Nahrung gefütterten Kaninchen verabreichte Acetonkörper (Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure) vermögen die Zuckerausscheidung im Harn zu steigern. Trotz aller Unregelmäßigkeit der Zuckerkurven hebt sich diese Steigerung in allen Versuchen deutlich aus[9]). Über den Eiweißstoffwechsel bei Phlorrhizindiabetes haben L. Wolf und Emil Osterberg[10]) Versuche angestellt. Die Phlorrhizinglucosurie wird beim Kaninchen sowohl durch Aderlässe, wie auch durch intravenöse Einführung konz. Salzlösungen nicht verändert[11]). Bei gleichzeitiger Durchleitung von Glucose und Phlorrhizin durch die Leber findet keine Zunahme von Glykogen statt. Möglicherweise wird die Leberzelle durch das Phlorrhizin nicht gehindert, Glykogen zu bilden, aber es findet eine so energische Hydrolyse gleichzeitig statt, daß die Neubildung verdeckt wird. Nach den Versuchen von Grube ist wahrscheinlich, daß das Phlorrhizin direkt auf die Leberzellen einzuwirken vermag[12]). Versuche an Hunden zeigten, daß nach Vergiftung mit Phlorrhizin Leberverfettung eintritt,

[1]) E. Moritz u. W. Prausnitz, Zeitschr. f. Biol. N. F. **27**, 99 [1904].
[2]) M. Cremer u. A. Ritter, Zeitschr. f. Biol. N. F. **29**, 257 [1905].
[3]) M. Kumagawa u. R. Hayashi, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1898**, 431.
[4]) Graham Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **1**, 394 [1898].
[5]) Otto Loewi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 48 [1902].
[6]) Junsi Yoshikawa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 475—487 [1911].
[7]) Max Roth, Biochem. Zeitschr. **43**, 10—30 [1912].
[8]) Erich Leschke, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1910**, 437—450.
[9]) H. Chr. Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 176—191 [1911].
[10]) C. G. L. Wolf u. Emil Osterberg, Amer. Journ. of Physiol. **28**, 71—80 [1911].
[11]) G. G. Wilenko, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 297—304 [1912].
[12]) Karl Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 118—124 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1941.

wenn Glykogenarmut herrscht; Glykogenreichtum verhindert sie[1]). Wenn der Körper bei Phlorrhizindiabetes rasch an Kohlenhydraten verarmt, und dieser Verlust durch genügende Kohlenhydratzufuhr nicht ausgeglichen wird, erscheint im Harn Kreatin[2]). Hat keinen Einfluß auf die Glykogenbildung in der Leber[3]). Das Phlorrhizin wirkt im nebennierenlosen Organismus stark giftig, und zwar nimmt die Giftempfindlichkeit der Ratten zu, je länger die Tiere die Exstirpation der Nebennieren bereits überlebt haben. Wird eine bestimmte Zeit vor dem Phlorrhizin Adrenalin injiziert, so wird der Eintritt der tödlichen Phlorrhizinwirkung bedeutend hinausgeschoben[4]). Setzt den Blutzuckergehalt beim pankreasdiabetischen Hunde herab[5]). Die Untersuchungen von Grube[6]) beweisen, daß das Phlorrhizin nicht nur durch Einwirkung auf die Nieren Glucosurie hervorruft, sondern daß es auch auf den Glykogengehalt der Organe einen direkten Einfluß ausübt, daß also seine Wirkung in einer allgemeinen, den Kohlenhydratstoffwechsel betreffenden Störung beruht[6]). In nichttoxischen Dosen steigert das Phlorrhizin den Energieumsatz nicht nur der Nieren, sondern auch den anderer Organe. Tritt die toxische Wirkung des Glucosids ein, so sinkt der Sauerstoffverbrauch und der Blutdruck[7]). Erhöht die Permeabilität der Nieren sowohl für Lactose als für Glucose[8]). Es scheint, daß Phlorrhizin einmal die Nieren so beeinflußt, daß sie für den Blutzucker durchgängiger werden, als unter normalen Umständen, und daß ihm außerdem eine Wirkung auf einen anderen Mechanismus im Körper zukommt, derart, daß beständig neuer Zucker gebildet wird[9]). Morphologisch zeigt sich bei Phlorrhizinvergiftung ein hoher Fettgehalt des Darmepithels[10]). Untersuchungen über den differenten Abbau von Weizen- und Hafermehl beim Phlorrhizinhund hat Klotz[11]) angestellt. Wird durch ein Enzym aus Penicillium Camenberti weniger leicht als Amygdalin hydrolysiert[12]). Der Saft von Trametes suaveolens spaltet schwach, das glucosidspaltende Enzym des auf Nadelholz lebenden Polyporus pinicola gar nicht das Phlorrhizin[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Spaltung mit Barytwasser entsteht Phloretinsäure und Phloroglucinglucosid[14]) (Phlorin, siehe dort). Bei der Einwirkung von Brom kann aus dem Reaktionsgemisch Tetrabromphloretin isoliert werden[15]).

Salicin (Bd. II, S. 613).

Vorkommen: In der Rinde von Salix lucida Mill[16]) bis 1%.

Bildung: Bei der Behandlung äquimolekularer Mengen von Saligenin und Glucose in Wasser mit Emulsin werden 0,25—0,8% als Glucosid gebunden[17]). Bei der Inokulation von Mais mit Saligenin wird dieses zum Teil in Salicin verwandelt[18]).

---

[1]) Rosenfeld, Berliner klin. Wochenschr. **1907**, Nr. 52.
[2]) E. P. Cathcart u. M. Ross Taylor, Journ. of Physiol. **41**, 276—284 [1910].
[3]) Bernhard Schöndorff u. Friedrich Grebe, Archiv f. d. ges. Physiol. **138**, 538—546 [1911].
[4]) Oswald Schwarz, Archiv f. d. ges. Physiol. **134**, 259—288 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1070.
[5]) Felix Reach, Biochem. Zeitschr. **33**, 436—448 [1911].
[6]) Karl Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **139**, 165—180 [1911].
[7]) Alexander Belák, Biochem. Zeitschr. **44**, 213—234 [1912].
[8]) D. Noel Paton u. E. P. Cathcart, Journ. of Physiol. **42**, 179—188 [1911].
[9]) Frank P. Underhill, Journ. of Biol. Chemistry **13**, 15—26 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2130.
[10]) J. Bondi u. S. Bondi, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **6**, 254—271 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 228.
[11]) Klotz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, 601 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 994; Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 539—547 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 507.
[12]) Arthur Wayland Dox, U. S. Departm. of Agric. Bull. **120**; Chem. Centralbl. **1910**, II, 172.
[13]) Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **30**, 655—662 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1668.
[14]) M. Cremer u. R. W. Seuffert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2565 [1912].
[15]) Jos. Schüller, Zeitschr. f. Biol. **56**, 274—308 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1051.
[16]) Fuller, Amer. Journ. of Pharm. **1891**, 581.
[17]) G. Ciamician u. C. Ravenna, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 594—596 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 935.
[18]) G. Ciamiciani u. C. Ravenna, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, I, 419—422 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 138.

Physiologische Eigenschaften: Das Verhalten gegen Hefe hat Bokorny untersucht[1]). Das aus einer mit Preßhefe vergorenen Stachyoselösung durch Alkohol gefällte Fermentpulver hydrolysiert nicht Salicin[2]). Wird durch ein Enzym aus Penicillium Camenberti hydrolysiert[3]). Frische Bambusschößlinge enthalten ein Ferment, das Salicin in Saligenin und Glucose spaltet[4]). Salicinspaltendes Enzym (Salicase) wurde in größeren Mengen in Prunus laurocerasus, Laurus lusitanica, Aucuba japonica, Aucuba longifolium, Garrya elliptica, Salix rubra, Epilobium angustifolium, Gaultheria procumbens, Castanea sativa, Vicia cracca, Vicia sepium und Lotus corniculatus nachgewiesen[5]). Wird durch Gynocardase kaum angegriffen[6]). Bei der Hydrolyse des Salicins mit Emulsin entsteht β-Glucose. Die Mutarotation der Glucose beeinflußt die polariskopischen Ablesungen der Salicinlösungen während der Hydrolyse, und ist eine Hauptquelle des Irrtums für Henri gewesen, der gefunden hat, daß die Hydrolyse nicht von unimolekularer Ordnung ist. Hudson und Paine beweisen durch Versuchen bei 0° und 30°, daß die Hydrolyse des Salicins durch Emulsin als unimolekulare Reaktion verläuft[7]). Läßt man Emulsin auf Salicin in Gegenwart von steigenden Mengen Alkohol einwirken, so ist die Enzymwirkung erst durch 95proz. Alkohol völlig aufgehoben. In Gegenwart von 90proz. Alkohol wurden im Laufe von 48 Tagen 37% Salicin gespalten. In Gegenwart von 85proz. Alkohol wurden in 40 Tagen 45% des Salicins hydrolysiert. Bei 80, 60, 50 und 40proz. Alkoholgehalt des Reaktionsgemisches hörte die Enzymwirkung bereits von dem 15. Tage auf, dabei wurden 53,6, 67,3, 75,2 und 77,2% Salicin gespalten. In wässeriger Lösung hört die Enzymwirkung bei einer Gesamthydrolyse von 94,87% auf. Wird das Emulsin nicht in Form eines feinen Pulvers, sondern in 10, 20, 30, 40 und 50proz. Alkohol gelöst, zur Einwirkung gebracht, so dauert die Hydrolyse entsprechend der geringen Löslichkeit des Emulsins in stärkerem Alkohol um so länger, je konzentrierter der Alkohol ist. Ebenso steht die Menge an hydrolysiertem Salicin im umgekehrten Verhältnis zur Alkoholkonzentration[8]). Um eine vollständige Hydrolyse zu erzielen genügen 9 mg Emulsin bei 15stündiger Einwirkung auf eine 1proz. Salicinlösung bei 35,5° bzw. 30—35 mg Emulsin bei 2stündiger Einwirkung auf eine 1proz. Salicinlösung bei 54,5°, bzw. etwa 150 mg Emulsin bei 2stündiger Einwirkung auf eine 3proz. Salicinlösung bei 53%. In wässerigen Lösungen bis zu 3% ist kein Grund um eine Umkehrung der Reaktion anzunehmen[9]). Das Verhalten des Emulsins in Gegenwart von Pyridin gegen Salicin hat Zemplén[10]) untersucht. Das Verhalten von Salicin gegen Maispflanzenbrei haben Ciamician und Ravenna[11]) untersucht. Verhalten gegen Bohnen und Maispflanzen[12]). Stierhodenauszug wirkt, wenn auch nicht energisch, spaltend auf Salicin ein[13]). Menschliche Placenta spaltet Salicin[14]). Leber und Niere des Kaninchens, der Katze, des Schweines, nicht aber die entsprechenden Organe des Hundes hydrolysieren Salicin[15]).

---

[1]) Th. Pokorny, Chem.-Ztg. **34**, 1—2 [1910].

[2]) J. Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 167—173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.

[3]) Arthur Wayland Dox, U. S. Departm. of Agric. Bull. **120**; Chem. Centralbl. **1910**, II, 172.

[4]) Kan Kato, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 456—473 [1911].

[5]) H. E. Armstrong, E. F. Armstrong u. E. Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B **25**, 363—369 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1293.

[6]) Charles Watson Moore u. Frank Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**, 1285—1289 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1139.

[7]) C. S. Hudson u. H. S. Paine, Journ. of Amer. Chem. Soc. **31**, 1242—1249 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 181.

[8]) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 944—946 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 388—392 [1912].

[9]) Gabriel Bertrand u. Arthur Compton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1646—1648 [1912].

[10]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 414—426 [1913].

[11]) G. Ciamician u. C. Ravenna, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 594—596 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 935.

[12]) G. Ciamician u. C. Ravenna, Gazz. chim. ital. **38**, I, 682—697 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 806.

[13]) Shinji Mihara, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 443—455 [1911].

[14]) R. Kobert, Sitzungsber. u. Abhandl. d. naturforsch. Gesellschaft zu Rostock, April 1909; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1939.

[15]) Robert Bass, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **10**, 120—131 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 741.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{17}$ in wässeriger Lösung = —65,15°; $[\alpha]_D^{17}$ in 40 proz. Alkohol = —53,14°; $[\alpha]_D^{17°}$ in 85 proz. Alkohol = —49,82°. Diffusionskoeffizient einer 0,12 n-Lösung 0,402; einer 0,06 n-Lösung 0,422[1]). Bei der Methylierung mit Diazomethan entstehen sehr methoxylreiche Produkte[2]). Enzymolytische Reduktionszahl 321. $[\alpha]_D^{20}$ = —63,6° in Wasser. 2,0965 g Salicin in 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 50,901 g; spez. Gewicht 1,01; $[\alpha]_D^{20}$ = —49,5°. 1,3885 g in Pyridin gelöst; Gesamtgewicht 44,6321 g; spez. Gewicht 0,997; $[\alpha]_D^{20}$ = —20,3°[3]).

Populin (Bd. II, S. 619).

Physiologische Eigenschaften: Das Verhalten gegen Hefe hat Bokorny untersucht[4]).

Helicin.

Derivate:

Helicinaldoxim[5]) (Bd. II, S. 622).

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{20}$ = —78,32° (0,2825 g in 25 ccm Alkohol).

Helicinphenylhydrazon.[5])

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{20}$ = —38,91° (0,4080 g in 25 ccm Alkohol gelöst).

N-Phenylhelicinaldoxim.[5])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 375,18.

$$C_{19}H_{21}NO_7 + H_2O\,.$$

$$C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)\cdot CH\overset{O}{\frown}N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

Darstellung: Entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von β-Phenylhydroxylamin mit Helicin.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin bei 40—45° in N-Phenylsalicylaldoxim und Glucose gespalten. $C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot \underbrace{CH—N}_{O}\cdot C_6H_5 = C_6H_{12}O_6 + HO\cdot C_6H_4\cdot \underbrace{CH—N}_{O}\cdot C_6H_5$. Das entstehende Aldoxim ist in jedem Falle inaktiv.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kurze, weiße Krystallnädelchen; Schmelzp. 180°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei N-Benzylhelicinaldoxim. $[\alpha]_D^{20}$ = —59,27 (0,6370 g in 50 ccm Alkohol). Trotz beliebiger Variation der Krystallisationsbedingungen ist die Verbindung vollkommen einheitlich. Die Substanz nimmt bereits beim Liegen an der Luft 2 Mol. Wasser auf, noch leichter, wenn man sie aus Wasser krystallisieren läßt. Das entstehende Trihydrat zeigt den Schmelzp. 125°. Im Exsiccator werden die aufgenommenen 2 Mol. H_2O wieder abgegeben, was mit dem Ansteigen des Schmelzpunktes auf 180° verbunden ist.

---

1) L. William Oholm, Chem. Centralbl. **1913**, I, 1649.
2) J. Herzig u. R. Schönbach, Monatshefte f. Chemie **33**, 673—681 [1912].
3) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 414—426 [1913].
4) Th. Bokorny, Chem.-Ztg. **34**, 1—2 [1910].
5) Johannes Scheiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 764 [1911].

N-Phenyltetraacetylhelicinoxim.[1]

$$C_{27}H_{29}NO_{11} + H_2O .$$

$$C_6H_7(O \cdot COCH_3)_4 \cdot O \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH - N} \cdot C_6H_5 + H_2O .$$

Bildung: Durch Kondensation von Tetraacetylhelicin und β-Phenylhydroxylamin. Durch Umsetzung von β-Acetobromglucose mit dem Natriumsalz des N-Phenylsalicylaldoxims.

Darstellung: Man bringt Tetraacetylhelicin und β-Phenylhydroxylamin in Benzollösung zusammen. Man schüttelt 1 g Natriumsalz des N-Phenylsalicylaldoxims (aus N-Phenylsalicylaldoxim in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Fällen mit Äther hergestellt) mit 1,5 g Acetobromglucose in 30 ccm Äther und 15 ccm Wasser 2—3 Tage lang. Die erstere Methode ist zur Darstellung besser geeignet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle. Schmelzp. 166°. $[\alpha]_D^{20} = -29,68°$ (1,4822 g in 25 ccm Benzol); $[\alpha]_D^{20} = -28,45°$ (0,1494 g in 25 ccm Benzol).

N-Benzylhelicinaldoxim[2] (Bd. II, S. 622).

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 389,19.

$$C_{20}H_{23}NO_7 + H_2O .$$

```
        O
       / \
   —CH —N · C7H7
H/ \O · C6H11O5
 |  |              + H2O
H\ /H
  H
```

Darstellung: Entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Helicin und β-Benzylhydroxylamin. Die Reinigung erfolgt durch Umlösen aus Alkohol oder Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße, verfilzte Nädelchen. Schmelzp. 165°. Löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Wasser nur in der Wärme reichlich. $[\alpha]_D^{20} = -56,82°$ (0,2970 g in 25 ccm Alkohol). Trotz beliebiger Variation der Krystallisationsbedingungen ist die Verbindung vollkommen einheitlich.

Coniferin (Bd. II, S. 627).

[Früher Laricin[3]), dann Abietin[4]) genannt.]

Vorkommen: Im Cambialsaft von Pinus Strobus[4]), Pinus Cembra L.[4]), Picea excelsa[4]), Abies pectinata[4]), Larix europaea D. C.[3])[5]). In jungen Sprossen der Spargel (Asparagus officinalis L.)[6]). Im Holz der Rotbuche (Fagus silvatica L.)[7]). Im Kork der Korkeiche (Quercus ruber.)[8]).

Physiologische Eigenschaften: Das Verhalten des Emulsins in Gegenwart von Pyridin gegen Coniferin hat Zemplén[9]) untersucht.

[1]) Johannes Scheiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 766 [1911].

[2]) Johannes Scheiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 763 [1911].

[3]) Hartig, Tharander Jahrb. f. Försterei **1**, 263 [1861]. — Hartig u. Kübel, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 339.

[4]) Kübel, Journ. f. prakt. Chemie **97**, 243 [1865].

[5]) Haarmann, Diss. Berlin 1872. — Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 606 [1874]; **8**, 512 [1875]; **9**, 411 [1876].

[6]) E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3335 [1885]; **25**, 3216 [1892].

[7]) Hartig u. Weber, Das Holz der Rotbuche. Berlin 1888.

[8]) Kügler, Über das Suberin. Diss. Straßburg. Halle 1884; Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884]; Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **10**, 123 [1884]; Phamaz. Ztg. **43**, 770 [1898]. — Bräutigam, Pharmaz. Centralhalle **39**, 685 [1898]. — Thoms, Pharmaz. Centralhalle **39**, 699 [1898]. — Büttner, Pharmaz. Centralhalle **39**, 685 [1898].

[9]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 414—426 [1913].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und ultraviolettem Licht entsteht Vanillin [1]). Enzymolytische Reduktionszahl 278. $[\alpha]_D^{20} = -64{,}05$ in Wasser für die krystallwasserhaltige Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -70{,}08°$ in Wasser für die wasserfreie Substanz berechnet. 1,6869 g Coniferin (darin 1,526 g wasserfreies Coniferin) in 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin gelöst; Gesamtgewicht 50,6274 g; spez. Gewicht 1,008; $[\alpha]_D^{20} = -60{,}74°$ für die krystallwasserhaltige Substanz; $[\alpha]_D^{20} = -67{,}7°$ für die wasserfreie Substanz. 0,4750 g in Pyridin gelöst; Gesamtgewicht 32,146 g; spez. Gewicht 0,999; $[\alpha]_D^{20} = -36{,}86°$ in Pyridin für die krystallwasserhaltige Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -40{,}75°$ für die wasserfreie Substanz [2]).

Gaultherin (Bd. II, S. 634).

Vorkommen: Im Hypocotyl der Keimlinge der Rotbuche (Fagus silvatica L.) [3]). Das in der Rinde und in den Zweigen von Lindera Benzoin Meissn. (Laurus Benzoin L., Benzoin odoriferum N.) vorkommende Salicylsäuremethylester [4]) stammt vermutlich aus dem vorhandenen Gaultherin.

Äsculin (Bd. II, S. 637).

Nachweis: Gelingt manchmal durch Sublimation. In der Frühjahrsrinde von Äsculus Hippocastanum kann man so das Äsculin in 0,3 g scharf getrockneter Substanz nachweisen. Aus mikroskopischen Schnitten sowohl der Holzteile wie der Rinde von Gelsemium sempervirens kann man das Glucosid leicht heraussublimieren. Die Identifizierung erfolgt am besten durch Lösen unter dem Deckglas in 2 Tropfen Ammoniak und Zugeben von 1 Tropfen Salpetersäure. Die Berührungsstelle der Lösungen nimmt eine blutrote Färbung an [5]). Das nach dem Mikrosublimationsverfahren von Tunmann [5]) aus Gelsemium sempervirens erhältliche glucosespaltende Produkt ist nach Tutin [6]) nicht Äsculin sondern Scopoletin. Äsculin gibt bei 170° ein nicht krystallisierendes Sublimat, Äsculetin bleibt unverändert. Bei 210° sublimiert Äsculetin in hellgelben Krystallen. Bei noch höherer Temperatur zersetzt sich Äsculin unter Bildung eines Sublimats von Äsculetin [6]).

Physiologische Eigenschaften: In der Rinde und Samenschalen, vielleicht auch in den Kotyledonen der Roßkastanie ist ein Enzym enthalten (Äsculase), das Äsculin in Glucose und Äsculetin hydrolysiert [7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt bei der Mikrosublimation bei 49—50° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit. Das Optimum für die Sublimation liegt bei 58—60°, bei 69—70° scheint schon Zersetzung einzutreten, da die sonst weißen Krystallnadeln gelbliche Farbe annehmen. Man erhält bei der Sublimation meist einzeln liegende Prismen oder Säulen und Stäbchen mit rechtwinklig abgestutzten Endflächen. Geschmack zusammenziehend bitter. Unter dem Deckglas in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich beim Erwärmen, löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther. Chlorwasser färbt die wässerige Lösung schwach rötlich. Ist leicht löslich in Alkalien, die Lösungen zeigen einen gelb gefärbten Rand [5]). Die Lösung in reiner Salpetersäure ist gelb [5]).

Fraxin (Bd. II, S. 638).

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ OH \\ OCH_3 \\ OH = CH \cdot CO \\ O\text{———————}| \end{array} \right.$$ [8])

Vorkommen [8]): In der Manna von Fraxinus ornus, Fraxinus pendula und Fraxinus excelsior verschiedener Provenienz und zu verschiedenen Jahreszeiten ist der Fraxingehalt ver-

[1]) Genthe & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., D. R. P. Kl. 12o, Nr. 224 071 vom 19. Mai 1908 (9. Juli 1910).

[2]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 414—426 [1913].

[3]) Tailleur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1235 [1901].

[4]) Schimmel, Geschäftsbericht **1885**, 27, Oktober; **1890**, 49, Oktober.

[5]) O. Tunmann, Apoth.-Ztg. **26**, 812—814 [1911].

[6]) Frank Tutin, Pharmaceutical Journ. [4] **34**, 157 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 952.

[7]) Wilhelm Sigmund, Monatshefte f. Chemie **31**, 657—670 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**. II, 1142.

[8]) Giovanni Battista Zanda, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 66—82, 117—121 [1913].

schieden. Bei spärlichem Mannitgehalt ist der Fraxingehalt relativ hoch. In der Wurzel von Diervilla lutea (D. Canadensis Willd.) 3%. Vielleicht in den Zweigen von Diervilla japonica und Symphoricarpos racemosa[1]).

Physiologische Eigenschaften[2]): Vom Hund werden 2 g pro Kilogramm in der Regel ohne Vergiftungserscheinungen vertragen; auf den Blutdruck und die Temperatur übt es keinen sichtlichen Einfluß aus. Die Hauptmenge wird in den ersten 24 Stunden im Harn in unverändertem Zustand ausgeschieden. Auch an Mäusen ist Fraxin relativ ungiftig; am Frosch zeigte sich eine leichte Beeinflussung der Herztätigkeit.

Primulaverin und Primverin (Bd. II, S. 675).

Darstellung der beiden Glucoside: Man erschöpft das stabilisierte Wurzelpulver mit siedendem Aceton in Gegenwart von Calciumcarbonat, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, wäscht die Lösung mit Äther, bis sich dieser nicht mehr färbt, dampft unter vermindertem Druck ein und behandelt den zurückbleibenden Extrakt mit wasserfreiem Essigäther, dem 10% 95 proz. Alkohol zugesetzt sind. Die Trennung der beiden Glucoside erfolgt auf mühsame Weise durch fraktionierte Krystallisation aus 95 proz. Alkohol und wasserfreiem Essigäther[3]). Die frischen Wurzeln von Primula officinalis liefern 1‰, diejenigen von Primula Kewensis Hort. 2‰ Rohglucosid.

Nachweis: Zum Nachweis derartiger Glucoside kann man das Bourquelotsche Verfahren in der Weise modifizieren, daß man das aus der zuvor sterilisierten Pflanze bereitete alkoholische Extrakt in Thymolwasser aufnimmt, auf diese Lösung nacheinander Invertin und Emulsin einwirken läßt und den Einfluß dieser Enzyme auf das Drehungs- und Reduktionsvermögen der Flüssigkeit beobachtet. Hierauf prüft man auf die Gegenwart eines für das in der Pflanze eventuell enthaltene glucosidspezifischen Enzyms, indem man die Pflanze selbst mit Alkohol und Äther erschöpft und das so gewonnene Pulver auf die erwähnte Flüssigkeit einwirken läßt. Tritt eine Änderung des anfänglichen Drehungs- und Reduktionsvermögens ein, so ist auf die Gegenwart eines besonderen Enzyms und eines durch dieses spaltbaren Glucosids zu schließen[4]).

Primulaverin.[5])

Mol.-Gewicht (wasserfrei): 476,22.
Zusammensetzung: 50,40% C, 5,92% H.

$$C_{20}H_{28}O_{13} + 2\,H_2O\,.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallbüschel aus Essigäther; Nadeln aus Alkohol. Unlöslich in Benzol und Chloroform, leichter löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther als das Primverin. Schmelzp. 161° auf dem Maquenneblock, in der Capillare: 163° (korr.). $[\alpha]_D = -66{,}65°$ in Wasser bei $c = 4{,}41$. Liefert bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure β-Methoxyresorcylsäuremethylester, m-Methoxysalicylsäuremethylester und die beiden Monosen des Primverins. Das Primulaverin ist demnach ein isomorphes Gemisch von Primverin mit dem wahren Primulaverin:

```
              C · CO · OCH3
          HC⁄⁄  \C · O · C11H19O9
            |    ||                  + 2 H2O
CH3 · O · C\    /CH
              CH
```

Diese Verbindung konnte aber bisher nicht rein erhalten werden. Die Spaltung dieses wahren Primulaverins verläuft nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{28}O_{13} + H_2O = C_{11}H_{20}O_{10} + C_9H_{10}O_4$$
$$C_{20}H_{28}O_{13} + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 + C_9H_{10}O_4\,.$$

---

[1]) Charaux, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 4, 248—250 [1911].
[2]) Giovanni Battista Zanda, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 66—82, 117—121 [1913].
[3]) A. Goris, M. Mascré u. Ch. Vischniac, Bull. des sc. Pharmacol. **19**, 577—598 [1912].
[4]) A. Goris u. M. Mascré, Bull. des sc. Pharmacol. **16**, 695—705 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 750.
[5]) A. Goris, M. Mascré u. Ch. Vischniac, Bull. des sc. Pharmacol. **19**, 577—598 [1912]; Wissenschaftl. u. industr. Berichte von Roure-Bertrand fils [3] **6**, 3—73 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 311.

Primverin.[1])

Mol.-Gewicht: 476,22.
Zusammensetzung: 50,40% C, 5,92% H.

$$C_{20}H_{28}O_{13}.$$

$$\begin{array}{l} \quad\; C\cdot CO\cdot OCH_3 \\ HC \diagup\diagdown C\cdot O\cdot C_{11}H_{19}O_9 \\ HC\diagdown\diagup CH \\ \quad\; C\cdot O\cdot CH_3 \end{array}$$

Physiologische Eigenschaften: Wird durch das Enzym Primverase in β-Methoxyresorcylsäuremethylester und 1 Mol. Primverose (Biose) zerlegt:

$$C_{20}H_{28}O_{13} + H_2O = C_{11}H_{20}O_{10} + C_9H_{10}O_4$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie Krystalle. Schmelzp. 203 bis 204° auf dem Maquenneblock, 206° (korr.) in der Capillare. $[\alpha]_D = -71,53°$ (0,331 g in 20 ccm Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in wasserfreiem, leichter in wasserhaltigem Essigäther. Wird durch verdünnte Säuren in 1 Mol. β-Methoxyresorcylsäuremethylester und 2 Mol. Monosen hydrolysiert nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{28}O_{13} + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 + C_9H_{10}O_4.$$

Der β-Methoxyresorcylsäuremethylester schmilzt bei 49° und färbt sich mit verdünnter Eisenchloridlösung violettrot.

Vaccinin.[2])

Mol.-Gewicht: 284,13.
Zusammensetzung: 54,90% C, 5,68% H.

$$C_6H_{11}O_6(C_6H_5\cdot CO).$$

Vorkommen: In Preiselbeeren, Moosbeeren und Krankenbeeren. Reife Preiselbeeren enthalten etwa 0,1% Vaccinin.

Darstellung: Der kalt gepreßte, filtrierte Preiselbeersaft wird nach mehrtägigem Stehen zur Entfernung der freien Benzoesäure wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, dann wird der Äther durch Erwärmen verjagt und mit Essigäther ausgeschüttelt, der außer Gerb- und Farbstoffen die Hauptmenge des Glucosids aufnimmt. Nach dem Abdestillieren des Essigäthers nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, schüttelt noch 2 mal mit Äther aus und fällt die Lösung unter Vermeidung eines zu großen Überschusses mit Bleiessig. Das Glucosid wird durch Bleiessig nicht gefällt und befindet sich zum weitaus größten Teil im Filtrat gelöst. Nach dem Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff wird das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Falls der Verdampfungsrückstand noch durch Bleiessig fällbare Stoffe enthält, muß die Behandlung wiederholt werden. 5 kg Preiselbeersaft geben gewöhnlich 4 g Rohglykosid. Er wird in Alkohol gelöst, woraus nach einigen Tagen meist anorganische Verunreinigungen ausfallen. Das Filtrat wird verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mehrmals mit Essigäther ausgeschüttelt. Dem Essigäther wird das Glykosid wieder mit Wasser entzogen und die Lösung unter vermindertem Druck verdunstet. Ausbeute etwa 1,5 g. Die weitere Reinigung geschieht durch Wiederholung der letzteren Operation, ist aber mit großen Verlusten an Substanz begleitet.

Physiologische Eigenschaften: Wirkt nicht gärungshemmend.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In der Wärme zähflüssiger, geruchloser, fast farbloser Sirup, der beim Erkalten im Exsiccator vollständig erhärtet. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Äther. Der Geschmack ist kratzend und bitterlich. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Bleiessig erzeugt in der Lösung erst auf Zusatz von Ammoniak einen weißen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung tritt sofort starke Reduktion ein, auch Silbernitrat und Kupferacetat werden beim Kochen reduziert. Beim Er-

[1]) A. Goris, M. Mascré u. Ch. Vischniac, Bull. es sc. Pharmacol. **19**, 577—598 [1912]; Wissenschaftl. u. industr. Berichte von Roure-Bertrand fils [3] **6**, 3—73 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 310.

[2]) E. Griebel, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 241—252 [1910].

hitzen zersetzt sich unter Caramelbildung und Sublimation von Benzoesäure. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit wenig alkoholischer Kalilauge macht sich fast augenblicklich der intensive Geruch des Benzoesäureäthylesters bemerkbar, wodurch sich schon geringe Mengen des Vaccinins zu erkennen geben. Während der Körper beim Behandeln mit verdünnten Alkalilaugen (1 proz.) schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort quantitativ gespalten wird, verhält er sich verdünnten Mineralsäuren gegenüber widerstandsfähiger. Erst bei längerem Kochen mit 5 proz. Schwefelsäure ist eine fast vollständige Hydrolyse zu erzielen. $[\alpha]_D = +48°$ (0,2644 g in 10 ccm Alkohol). Nach der Spaltung mit Alkali geht die Drehung etwa auf die Hälfte des obigen Wertes zurück. Bei der Hydrolyse entstehen Benzoesäure und d-Glucose. Ein Hydrazon entsteht leicht, ein Osazon kann nicht dargestellt werden.

Derivate: Hydrazon $C_6H_{11}(C_6H_5CO)O_5(N_2HC_6H_5)$. Versetzt man die wässerige Lösung des Glucosids 1 : 20 mit Natriumacetat und überschüssigem Phenylhydrazin, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach etwa 2 Minuten die Abscheidung des Kondensationsproduktes. Feine verfilzte, strohgelbe Nädelchen. Schmelzp. 135—136° ohne Zersetzung zu einer braunroten Flüssigkeit.

Clavicepsin. [1])

$C_{18}H_{34}O_{16}$, $2\,H_2O$.

Vorkommen: Im Mutterkorn.

Darstellung: Man extrahiert das feinzerriebene Mutterkorn mehrere Tage mit 95 proz. Alkohol im Soxhletapparat. Ausbeute 1,5—2%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, einige Millimeter lange, anscheinend trimetrische Krystalle aus konz. wässeriger Lösung. Schmelzp. 91°. Das Krystallwasser entweicht bei 105° und dann schmilzt die wasserfreie Substanz bei 198° ohne Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = +142{,}27°$. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in abs. Alkohol, löslicher in wässerigem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Wird durch Säuren leicht hydrolysiert unter Bildung von 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Mannit nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{34}O_{16} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6.$$

b) Aglykon mit nicht bekannter Konstitution.

Adonin und Adonidin (Bd. II, S. 639).

Einen historischen Bericht über die mit Adonidin und Adonin ausgeführten chemischen und pharmakologischen Untersuchungen und über die klinischen Erfahrungen, welche man bei Verwendung der Pflanze als Herzmittel gemacht hat, hat Fuckelmann[2]) veröffentlicht.

Adonidin (Bd. II, S. 639).

Vorkommen: Wahrscheinlich in Adonis autumnalis L.[3]).

Androsin. [4])

$C_{15}H_{20}O_8$.

Befindet sich in den Mutterlaugen des Apocynamarins des Rhizoms von Apocynum androsemifolium.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln mit 2 Mol. Wasser aus Wasser. Schmelzp. 218—220°. Leicht löslich in heißem Wasser, in heißem verdünntem Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser und abs. Alkohol. Liefert bei 2stündigem Kochen

---

[1]) F. Marino-Zuco u. V. Pasquero, Gazz. chim. ital. **41**, II, 368—375 [1911].

[2]) J. M. Fuckelmann, Sitzungsber. u. Abhandl. d. naturforsch. Gesellschaft zu Rostock **1911**; Chem. Centralbl. **1912**, I, 430.

[3]) Kromer, Archiv d. Pharmazie **234**, 452 [1896].

[4]) Charles Watson Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 734—751 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 42.

mit 5proz. Schwefelsäure **Acetovanillon** $C_9H_{10}O_3$ farblose Prismen aus Essigäther, Schmelzp. 115°, und einen Zucker, der d-Phenylglykosazon bildet.

Derivate: Acetylandrosin. Entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus abs. Alkohol. Schmelzp. 154°.

Aralin.[1])

Vorkommen: In den Blättern der japanischen Aralia in einer Menge von 0,6‰.

Darstellung: Man behandelt die zerkleinerten frischen Blätter der Aralia mit siedendem 96proz. Alkohol, setzt dem heißen Auszug so viel Wasser zu, daß ein 60proz. Alkohol resultiert, und läßt stehen. Das ausgeschiedene Rohglucosid wird mit kaltem Äther gewaschen, in siedendem 85proz. Alkohol wieder aufgenommen nochmals in gleicher Weise mit Äther und Alkohol behandelt, und dann 2mal aus 96proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin nicht gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Krystallmasse. Schmelzp. 260° (Maquennescher Block). Löslich in Alkohol, vor allem in der Wärme. 1 g löst sich in 140 ccm kaltem 96proz. Alkohol, schwer löslich in verdünntem Alkohol, aus dem es sich gallertartig abscheidet; ziemlich leicht löslich in Essigäther, schwer löslich in Benzol und Aceton; unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Ammoniak und Kalilauge. $[\alpha]_D = +52°50'$ (1 g gelöst in 140 ccm 96proz. Alkohol). Ist stickstofffrei; die alkoholische Lösung wird durch stark verdünnter Eisenchloridlösung goldgelb gefärbt. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Gegen kalte Salpetersäure, Salzsäure und organische Säuren ist das Glucosid beständig, von konz. Schwefelsäure wird es rostbraun gefärbt und teilweise mit rosa Farbe gelöst. Mit siedender 2proz. Schwefelsäure entsteht d-Glucose und Aralidin.

Aralidin.

Weiße, harte Krystalle. Schmelzp. 246—248°. Löslich in 96proz. Alkohol, unlöslich in Wasser; wenig löslich in siedendem Äther. Besitzt saure Eigenschaften. Gegen Fehlingsche Lösung und verdünnte Eisenchloridlösung ist es indifferent.

Asebotin (Bd. II, S. 640).

Vorkommen: In den Blättern von Andromeda japonica 0,415%; in den Blättern von Kalmia latifolia 2,66%[2]).

Aucubin (Bd. II, S. 641).

Vorkommen: 510 g der Aucuba japonica var. elegantissima lieferten 1,60 g, 420 g der Varietät latimaculata 8,25 g, 520 g der Varietät salicifolia 5,0 g, 500 g der Varietät viridis 8,20 g rohes Aucubin[3]). In den frischen beblätterten Zweigen von Garrya elliptica Doug., Garrya microphylla Beuth. und Garrya Thureti (Garrya elliptica, Garrya Fadyeni)[4]).

Physiologische Eigenschaften: Aspergillus niger entwickelt sich auf der gewöhnlichen Raulinschen Lösung, in welcher der Zucker durch Aucubin ersetzt worden ist, ohne Schwierigkeit, während er auf einer neutralen, gleichfalls aucubinhaltigen, Raulinschen Lösung anfangs nicht gedeiht, und erst im Laufe mehrerer Wochen normales Wachstum zeigt. In allen Fällen, wo sich der Pilz gut entwickelte, trübte sich die Lösung unter Abscheidung eines braunen Niederschlages von polymerisiertem Aucubigenin[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Eine 1proz. Lösung wird durch 3stündige Einwirkung der ultravioletten Strahlen unter Bildung von reduzierenden Substanzen zersetzt[6]). Enzymolytische Reduktionszahl 144.

---

[1]) Lucien Danzel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 5, 530—534 [1912].

[2]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 526—528 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 5, 296—300 [1912].

[3]) C. Lebas, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 390—392 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 2087.

[4]) H. Hérissey u. C. Lebas, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 490 [1910].

[5]) H. Hérissey u. C. Lebas, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 521—525 [1911].

[6]) A. Lesure, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 575—576 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 623.

Coronillin (Bd. II, S. 649).

Vorkommen: In den Samen von Coronilla varia L.[1]).

Digitalisglucoside[2]) (Bd. II, S. 651).

Digitoxin (Bd. II, S. 654).

Physiologische Eigenschaften: Beim krystallinischen Digitoxin betrug der Fockesche Wert V 3,3, die Gottliebsche Froscheinheit (FE.) 0,3 mg, die toxische Dosis pro Kilogramm Kaninchen 2,6 mg. Beim Pseudodigitoxin waren diese Werte nach der Reihe 1,6, 0,65 bzw. 8 mg; beim löslichen Digitoxin Cloetta 1,7 bzw. 0,6 mg (Wert für Kaninchen nicht bestimmt). Sämtliche waren in 1‰ verdünnter alkoholischer Lösung angewandt. In 0,3‰iger Lösung die 7% Alkohol und 25% Glycerin enthielt, waren die Froschwerte beim Pseudodigitoxin und Digitoxin Cloetta nicht zu bestimmen, während die toxische Dosis pro Kilogramm Kaninchen im ersteren Falle 9,2, im letzteren Falle 10,3 ccm betrug[3]). Erzeugt auch nach wiederholter Injektion solche Wirkungen wie das Strophanthin: das Herz bleibt nämlich nicht in einem Zustand von Halbkontraktion. Es entsteht jedoch eine deutliche Pulsverzögerung, die beim Strophanthin geringer ist. 0,000015 g Digitoxin bewirkt deutliche Pulserhöhung und geringe Pulsverzögerung. Das ermüdete Herz wird durch eine erneute Injektion gestärkt. 0,000015 g geben eine leichte Pulsverstärkung und eine geringe Verzogerung. Das Lösungsmittel (Glycerin) hat keinen Einfluß auf die Resultate[4]). Fahrenkamp[5]) bestimmte die Schwellenwerte für die Gefäßveränderungen am Darm, an der Niere und an den Gefäßen

---

[1]) Schlagdenhaufen u. Reeb, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 940 [1901]; Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **50**, 437 [1896].

[2]) Über Digitalisprüfung und pharmakologische Wirkung der Digitalisglucoside s. folgende Arbeiten: N. Werschinin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 328 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 465. — Paul Trendelenburg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 256 bis 273 [1909]; Chem. Centralbl. **1909, II**, 1761. — Focke, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **7**, 1—7 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 64. — Guido Piccinini, Arch. di Farmacol. sperim. **9**, 173—192, 193—205, 358—294, 385—395, 433—445, 481—494 [1910]. In letzterer Arbeit sind sämtliche pharmakodynamische Digitalinarbeiten von 1883—1910 referiert. — N. Werschinin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 386 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1767. — Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **70**, 439—446 [1912]; Chem. Centralbl. **1910, II**, 1767. — Walter Straub, Biochem. Zeitschr. **28**, 392—407 [1910]. — Charles C. Haskell, Amer. Journ. of Pharm. **83**, 201—211 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 97. — Perrot u. Goris, Bull. de la Soc. thér. [4] **14**, 517—525 [1911]. — H. Busquet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 509—512 [1912]. — James Burman, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **40**, 218—221 [1911]; **49**, 416 bis 418 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1069. — Focke, Archiv d. Pharmazie **249**, 323—328 [1911]. — Albertus Slytermann, Zeitschr. f. Biol. **57**, 112—134 [1911]. — S. La Franca, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 427—442 [1911]. — Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 161—170 [1911]. — C. R. Eckler, Amer. Journ. of Pharm. **83**, 478—491 [1911]. — Focke, Pharmaz. Ztg. **56**, 858 [1911]. — Douglas Cow, Journ. of Physiol. **42**, 125 bis 143 [1911]. — Focke, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 97—102 [1911]. — R. Kobert, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **22**, 205—242 [1912]. — Edwin L. Newcomb, Amer. Journ. of Pharm. **84**, 201—214 [1912]. — Dino Bogi, Arch. di Farmacol. sperim. **14**, 133—166 [1912]. — A. Bickel u. A. Tsiwidis, Biochem. Zeitschr. **45**, 462—466 [1912]. — Edmund Weis, Pharmaz. Post **45**, 429—431, 441—443 [1912]. — Hermann Friedrich Grünwald, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 231—242 [1912]. — C. Hartung, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **69**, 149—175 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1497. — R. Kobert, Über die wirksamen Bestandteile und die Verordnungsweise der Digitalis. Rostock 1912. — Gordon Sharp u. F. W. Brauson, Pharmaceutical Journ. [4] **35**, 131—133 [1912]. — Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 323—332 [1912]. — Kurt Brandenburg u. Paul Hoffmann, Archiv f. Anatom. u. Physiol., Physiol. Abt. **1910**, Suppl.-Bd. 351—362; Chem. Centralbl. **1912**, I, 92. — A. Goris u. Ch. Vischniac, Bull. des Sc. pharmacol. **19**, 488—500 [1912]. — A. Bickel u. Mich. Pawlow, Biochem. Zeitschr. **48**, 459—470 [1913]. — W. Harrison Martindale, Pharmaceutical Journ. [4] **35**, 745—748 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 469.

[3]) James Burmann, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **7**, 973—982 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1939.

[4]) L. Rodolico, Arch. di Farmacol. sperim. **10**, 233—244 [1910].

[5]) Carl Fahrenkamp, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 367—388 [1911].

der Extremität bei kontinuierlicher Durchströmung mit einer konstanten Digitoxinkonzentration. Bei starken Konzentrationen (3 : 100 000 bis 8 : 1 000 000) überwiegt eine verengernde Wirkung, bei geringen (7,5—4,5 : 1 000 000) kommt die periphere Gefäßerweiterung auch beim Digitoxin zum Vorschein. Im Gegensatz zum Strophanthin kann sie aber nach Digitoxin nur an den Nierengefäßen nachgewiesen werden, aber nicht an den Darmgefäßen. Größere Verdünnungen sind in beiden Gefäßgebieten unwirksam. Für die Hautmuskelgefäße sind schon höhere Giftkonzentrationen (1 : 55 000 bis 1 : 70 000) unwirksam. Die Konzentration 3 : 1 000 000, die für die Darmgefäße verengernd, für die Nierengefäße erweiternd wirkt, kann mindestens $^1/_2$ Stunde durch das Herz zirkulieren, ehe es zum systolischen Stillstand kommt. Das Herz schlägt innerhalb dieser Zeit regelmäßig mit verstärkten Systolen weiter, die toxischen Wirkungen folgen erst später nach[1]). Injiziert man das Digitoxin (Merck) intravenös einem Kaninchen, so verschwindet das Gift sofort aus dem Blut, und zwar unter bestimmten Umständen selbst in der 10fach. letalen Dosis. Diese Fixation des Digitoxins findet aber nur bei Tieren mit unversehrten Funktionen der Organe, speziell des Herzens, statt. Bei irgendwie geschädigten Tieren kann man schon die doppelt letale Dosis im Blute nachweisen. Nach sehr großen Dosen (10fach letal und darüber) findet man das Digitoxin in allen Organen, namentlich im Herzen und in der Leber. Je länger der Gefäßweg ist, den das injizierte Digitoxin bis zum Herzen zurücklegen muß, um so größer muß die Dosis sein, um die gleiche Wirkung hervorzurufen. Das Digitoxin wird außer dem Herzen speziell in den Blutgefäßen fixiert. Auch chemisch läßt sich das Digitoxin an der Applikationsstelle in großer Anhäufung nachweisen[2]). Bei der Straubschen Versuchsanordnung läßt Digitoxin (Merck), das in Ringerscher Lösung aufgeschwemmt wird, eine Herzwirkung erkennen. Der Herztod stellt sich innerhalb $^1/_2$ Stunde in der Regel bei Dosen von 0,025 mg an und aufwärts ein. Setzt man einer Digitoxindosis von 0,02 mg und darunter eine an sich nicht toxische Saponinmenge zu, so wird die Toxizität dieses Gemisches so gesteigert, daß z. B. bei 0,02 mg Digitoxin und 0,02 mg Saponin der Herztod (= Ventrikelstillstand) innerhalb $^1/_2$ Stunde gewöhnlich auftritt[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Mercksche Präparat ist ein weißes Krystallpulver. Schmelzp. 247,5° ohne Zersetzung. Löslich bei 20° in Wasser zu 0,0016%, in abs. Äther zu 0,0045%; leichter löslich in Alkohol, noch leichter in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Scheidet sich aus verdünntem Alkohol mit 5 Mol. Krystallwasser ab, das bei 105° entweicht[4]). Das schärfste Merkmal für die Reinheit des Digitoxins ist folgendes: Aus 60—70 proz. Alkohol umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, darf bei 75—80° absolut keine Sinterung zeigen. Im Kilianischen Reagens löst es sich mit rein brauner Farbe; in auffallendem Licht ist die Lösung undurchsichtig. Bei der Kellerschen Reaktion entsteht in der Trennungszone ein brauner Ring, und darüber färbt sich der Eisessig nach und nach blau bis blaugrün, während unten in der Schwefelsäure gar keine Reaktion entsteht. Bei der Hydrolyse in alkoholischer Lösung mittels verdünnter Salzsäure spaltet sich in Digitoxigenin und Digitoxose[5]). Das von Kiliani neben dem Digitoxin vom Schmelzp. oberhalb 240° aus verdünntem Alkohol erhaltene Hydrat vom Schmelzp. 145—150° hat Kraft nicht beobachtet[5]).

Digitoxigenin (Bd. II, S. 655).

In reinem Zustande krystallisiert aus Alkohol in einheitlichen, derben Krystallen, die bei 230° sintern und bei 236° schmelzen. Löst sich in Kilianischem Reagens mit rein brauner Farbe; eine vorübergehende violette Nuance dürfte auf die Gegenwart einer Spur von Gitalin zurückzuführen sein[5]).

Digitonin.

Physiologische Eigenschaften: Digitonin wird arzneilich nicht verwendet, da es physiologisch keine Wirkung auf das Herz ausübt[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, wenig löslich in Alkohol. Konz. kalte Schwefelsäure löst farblos. Läßt man längere Zeit an

---

1) Carl Fahrenkamp, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 367—388 [1911].
2) Camill Lhoták von Lhota, Biochem. Zeitschr. **48**, 144—154 [1912].
3) J. Postojeff, Biochem. Zeitschr. **36**, 335—341 [1911].
4) James Burmann, Bull. de Soc. chim. de France [4] **7**, 973—982 (1910); Chem. Centralbl. **1910**, II, 1939.
5) F. Kraft, Archiv d. Pharmazie **250**, 118—141 [1912].
6) C. Reichard, Pharmaz. Zentralhalle **54**, 217—221 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**. I. 1369.

der Luft stehen und erwärmt dann die Lösung, so bildet sich eine braunschwarze Lösung. 25 proz. Salpetersäure löst in der Kälte farblos, in der Wärme mit gelber Farbe, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bilden sich Krystalle. Dasselbe ist der Fall mit der Lösung in Eisessig. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat färbt in der Wärme schmutzig grünschwarz, molybdänsaures Ammonium + Schwefelsäure zunächst himmelblau, dann dunkelblauschwarz. Vanadinsäure färbt in der Wärme dunkelchromgrün; die Färbung geht allmählich in Violett über. Jodsäure färbt violettschwarz, Wolframsäure schwarzgrün. Bromwasser wird durch die Lösung des Digitonins in Eisessig entfärbt, Silbernitrat und Quecksilbersalze werden reduziert. Eine sehr charakteristische Reaktion ist folgende: Man bringt auf einen Objektträger einen Tropfen konz. Kobaltnitratlösung und läßt ihn bei mäßiger Wärme verdunsten, bis tiefe Blaufärbung entsteht. Dazu gibt man etwas festes Digitonin und verreibt mit etwas Eisessig. Nach einigem Stehen wird die Masse hygroskopisch unter Regenerierung der roten Kobaltnitratfärbung. Nach 24—36 Stunden haben sich aus der Masse große, rosagefärbte, vorzüglich ausgebildete sechseckige Krystalle ausgebildet[1]).

Elatinerid (Bd. II, S. 657).

Das Glucosid ist wahrscheinlich ein Gemenge. Durch unvollständige Fällung der alkoholischen Lösung mittels Äther läßt es sich nämlich in 2 Fraktionen von ungleichem Drehungsvermögen scheiden, die sich aber der Elaterase gegenüber völlig gleich verhalten und bei der Analyse ähnliche Werte liefern, welche mit der Formel $C_{34}H_{48}O_{12}$ ziemlich gut übereinstimmen. Beim Erhitzen mit 3 proz. Schwefelsäure liefert das Glucosid Glucose, Essigsäure, Anhydroelateridin (?) eine amorphe, schwer lösliche Substanz, die bei der Einwirkung von Elaterase ebenfalls auftritt[2]).

Physiologische Eigenschaften: Unter dem Einfluß der Elaterase zerfällt das Glucosid in 1 proz. wässeriger Lösung in α-Elaterin und Glucose; als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen einer amorphen, in Äther leicht löslichen und einer in Äther unlöslichen, in Wasser schwer löslichen, in Alkohol leicht löslichen Substanz[2]).

Elaterin (Bd. II, S. 657).

Vorkommen: **α-Elaterin.** Im Harz der Samen von Citrullus Colocynthis[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die als Elaterin bezeichnete Substanz kann durch Fraktionierung aus Alkohol in mindestens 2 anscheinend isomere Verbindungen zerlegt werden. Die eine, α-Elaterin, hexagonale Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 232° unter Zersetzung, $[\alpha]_D = -68,9°$ (0,3121 g in 20 ccm der Lösung in Chloroform)[3]), ist schwer löslich in Alkohol und ist physiologisch völlig indifferent. Die andere ist in geringerer Menge vorhanden, bildet Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 190—195°. Leicht löslich in Alkohol, $[\alpha]_D = +13,9°$ (0,120 g in 20 ccm Chloroform) und ist der Träger der physiologischen Wirkung der Droge[4]). Zerfällt unter dem Einfluß von alkoholischer Kali- oder Natronlauge in Essigsäure und Elateridin, welch letzteres sodann in Elaterinsäure übergeht[5]).

Elateridin[6]) $C_{28}H_{38}O_7$. Weißes amorphes Pulver. Schmelzp. 73—75°. Hält über Schwefelsäure etwas Wasser zurück, welches erst bei 130° entweicht. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, wenig löslich in Petroläther; löslich in Wasser von 17° zu 0,86%. Wird durch Ferrichlorid nicht, durch konz. Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Phenol nur gelb bis rötlichgelb gefärbt. Die Salze der Elaterinsäure sind amorph. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Alkalisalze werden aus ihren Lösungen durch überschüssiges Ätzalkali oder Alkalicarbonat gefällt. Das Cadmiumsalz ist in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem Wasser. Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und vor allem in Essigäther, und bildet einen dunkelgrünen Firnis. Das Silbersalz fällt in Form einer der Kieselsäure ähnlichen, lichtempfindlichen Gallerte aus, die beim Waschen mit Wasser farblos in Lösung geht, und fällt auf erneutem Zusatz von Silbernitrat wieder aus[5]).

---

[1]) C. Reichard, Pharmaz. Zentralhalle **54**, 217—221 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1369.

[2]) A. Berg, Bull. de la Soc. chim. [4] **7**, 385—388 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 96.

[3]) Frederick Belding Power u. Charles Watson Moore, Journ. Chem. Soc. **97**, 99—100 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1153.

[4]) Frederick Belding Power u. Charles Watson Moore, Pharmaceutical Journ. [4] **29**, 501—504 [1909].

[5]) A. Berg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1679—1681 [1909].

Gentiopikrin (Bd. II, S. 659).

Vorkommen: In Swertia perennis L.[1]). Die Wurzeln von Gentiana Pneumonanthe enthalten ungefähr soviel Gentiopikrin, wie diejenigen von Gentiana lutea, das Kraut ist weit ärmer an Glucosid[2]). In der Wurzel von Gentiana lutea sind stets mindestens 2% des Glucosids vorhanden[3]). Das alkoholische Extrakt der Gentianawurzel (mit 60proz. Alkohol durch Perkolation erhalten) enthält 8,3% Gentiopikrin[4]). In der frischen Wurzel von Gentiana Asclepiadea L.[5]). In den frischen Wurzeln des getüpfelten Enzians (Gentiana punctata L.[6])[7]). In dem gelben und im aschepiablättrigen Enzian 3—4⁰/₀₀ der Droge; in dem Kreuzenzian weniger[8]).

Physiologische Eigenschaften: Emulsin in Pulverform hydrolysiert das Gentiopikrin in beträchtlicher Menge selbst in Gegenwart von 90% Alkohol und zwar durch einfache Berührung[9]). Methylalkoholische Lösungen verhalten sich gegen Emulsin wie alkoholische Lösungen. Pulverisiertes Emulsin in wasserfreiem Aceton vermag Gentiopikrin nicht zu hydrolysieren. In 10—50% Aceton enthaltenden Wasser tritt teilweise in stärker wasserhaltigem Aceton eine vollständige Hydrolyse ein, wobei das abgespaltene Gentiogenin in krystallinischer Form abgeschieden wird. Bei Verwendung von Emulsinmacerationen in wasserfreiem und bis zu 50% Wasser enthaltendem Aceton trat keine, in den mehr Wasser enthaltenden Acetonen eine teilweise, niemals aber eine vollständige Hydrolyse ein. Bei Verwendung von Emulsinpulver bleibt eine Hydrolyse in Essigätherlösungen nur bei dem vollständig wasserfreiem Lösungsmittel aus, während in mehr oder weniger Wasser enthaltendem Essigäther vollständige Hydrolyse eintritt und Glucose auskrystallisiert. Bei Verwendung von Emulsinmacerationen bleibt die Hydrolyse immer aus[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Eine 1 proz. Lösung wird durch 3stündige Einwirkung der ultravioletten Strahlen unter Bildung von reduzierenden Substanzen zersetzt[11]).

Gitalin[12]) (Pseudodigitoxin).

Wasserfrei: $C_{28}H_{48}O_{10}$, für das Hydrat: $C_{28}H_{48}O_{10} + 4\,H_2O$.

Vorkommen: Bildet einen Hauptbestandteil des Kellerschen und sämtlicher im Handel erhältlicher Digitoxine, es ist darin aber größtenteils in seiner in Wasser schwer löslichen Form und auch teilweise anhydrisiert enthalten. Auch das Mercksche Digitoxinum purissimum ist noch eine solche Mischung. Wässerige Digitalisblätterauszüge enthalten gar kein Digitoxin, sondern nur Gitalin.

Darstellung: Ein mit kaltem Wasser bereiteter Digitalisblätterauszug wird mit Bleiacetat gereinigt, aus der vom überschüssigen Bleisalz befreiten Lösung das Glucosid durch Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung durch trockene Soda und wasserfreies Natriumsulfat von Digitalissäure und Wasser befreit und dann in Petroläther einlaufen gelassen. Das abgeschiedene Gitalin wird abfiltriert, getrocknet, durch sehr schnelles Umkrystallisieren aus kaltem Alkohol gereinigt, und durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen der Lösung mit Petroläther in die in Wasser leicht lösliche amorphe, wasserfreie Modifikation zurückverwandelt.

---

1) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 481—484 [1912].
2) E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **2**, 149—153 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1229.
3) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 294—305 [1911].
4) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 11—15 [1912].
5) Marc Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1164—1166 [1912].
6) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 289—292 [1913].
7) Marc Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 627—629 [1913].
8) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 486—492 [1913].
9) E. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 385—390 [1911].
10) E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1259—1261 [1911]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 534—539 [1911].
11) A. Lesure, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 575—576 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 623.
12) F. Kraft, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 161—165 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1698; Archiv d. Pharmazie **250**, 118 [1912].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das wasserfreie Gitalin bildet ein amorphes weißes, neutrales, luftbeständiges Pulver. Schmelzp. 150—155°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ohne Zersetzung löslich in 600 Teilen kalten Wassers, schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in heißem als in kaltem Wasser. Wird durch die übrigen organischen Lösungsmittel, sowie durch heißes Wasser teilweise zersetzt, wobei es in Wasser und Chloroform zum Teil unlöslich wird. Löst man das amorphe Gitalin bei gewöhnlicher Temperatur in 1,5 Teilen Alkohol, setzt 0,75 Teile Wasser hinzu und schüttelt, so erhält man das krystallinische Hydrat des Gitalins. Schmelzp. 75°. Löslich in etwa 3000 Teilen kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, verliert an der Luft 10% Wasser; geht aber erst durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther wieder in die amorphe, leichtlösliche Modifikation über. Wässerige Gitalinlösungen schäumen beim Schütteln stark und geben noch in Verdünnungen von 1 : 2500 mit Tannin Niederschläge. Am empfindlichsten prüft man eine wässerige Lösung auf die Gegenwart von Gitalin durch einfaches Erhitzen. Gitalin und Anhydrogitalin geben mit dem Kilianischen Reagens eine prachtvolle und beständige Violettfärbung. Mit dem Kellerschen Reagens gibt das Gitalin in der Eisessigschicht eine indigoblaue Färbung, in der Schwefelsäureschicht an der Trennungszone einen violetten Ring.

Anhydrogitalin.

$C_{28}H_{46}O_9$.

Man dunstet alkoholische oder Acetonlösungen des Gitalins im Vakuum ein, schüttelt den Rückstand mit 10 Teilen Chloroform, wobei das Zersetzungsprodukt, das Anhydrogitalin ungelöst zurückbleibt. Das anfangs noch gewöhnlich amorphe, in Alkohol nicht schwer lösliche Anhydrogitalin wird durch Kochen mit Alkohol krystallinisch und in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Wetzsteinförmige Krystalle. Schmelzp. 250°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Essigäther, löslich in einem siedenden Gemisch von 300 Teilen Alkohol und 60 Teilen Wasser, aus welchem es beim Erkalten auskrystallisiert. Erhitzt man 1 g Anhydrogitalin mit 20 g Alkohol und 10 g 10proz. Salzsäure 5 Minuten auf dem Wasserbade, so tritt Spaltung in Digitoxose, einen nicht krystallisierbaren Zucker und Anhydrogitalenin ein.

Anhydrogitaligenin.

$C_{22}H_{34}O_5$.

Entsteht bei der Spaltung von Anhydrogitalin mit Salzsäure neben Digitoxose. Mikroskopische flache Platten. Schmelzp. 216—219°. Löslich in 12 Teilen siedendem Alkohol, gibt mit dem Kilianischen Reagens prachtvolle Violettfärbung. Ist in physiologischer Hinsicht ihrer pharmakologischen Wirkung dem Digitalinum verum an die Seite zu stellen. Bei der Hydrolyse entsteht Anhydrodigitaligenin und Digitoxose.

Gitin.[1])

Aus den mit verdünntem Alkohol hergestellten, vom Digitoxin durch Chloroform befreiten Auszügen der Digitalisblätter könne ein vom Digitonin verschiedenes neues Glucosid in einer Ausbeute von 1‰ erhalten werden. Lange Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 260—265° unter Verkohlung. Unlöslich in Wasser, Benzol, Essigäther, Chloroform, löslich in 130 Teilen siedendem Alkohol und in 25 Teilen 70proz. Alkohol. Enthält 11,5% Krystallwasser. Unterscheidet sich vom Kilianischen Digitonin, mit welchem es Wirkungslosigkeit, Hydratbildung, Fehlen einer Färbung mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure gemeinsam hat, durch sein Verhalten gegen siedendem Wasser und siedendem Alkohol, durch die Art des Krystallisierens aus verdünntem Alkohol und die Krystallform, durch den Schmelzpunkt sowie folgende Reaktionen. Versetzt man eine Lösung von 0,035 g Digitonin in 15 ccm Alkohol mit 2 ccm einer 1proz. alkoholischen Cholesterinlösung, so beginnt erst nach 1—2 Minuten eine schwache Trübung, die sich langsam verstärkt, keine charakteristische Krystallform zeigt und stundenlang in der Flüssigkeit verteilt bleibt. Das neue Glucosid zeigt unter den gleichen Bedingungen bereits nach einigen Sekunden eine Krystallisation von kurzen, kräftigen, sich leicht zu Boden setzenden Nädelchen. Löst sich in 250 Teile siedendem Methyl-

[1]) F. Kraft, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **49**, 161—165 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1698.

alkohol, 120 Teile siedendem Alkohol und 25 Teile heißem 70 proz. Alkohol. Das aus verdünntem Alkohol krystallisierende Präparat wird bei 115° wasserfrei. Durch verdünnte Salzsäure wird in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur sehr langsam in Galaktose und Digitogenin gespalten[1]).

Helleborein (Bd. II, S. 662).

Physiologische Eigenschaften: Bei schwacher Konzentration (0,02%) der Lösung wird am isolierten Froschherzen Verstärkung der Kontraktionen, bei stärkerer (0,1—0,2%) periodenweise Unterbrechung der Kontraktion beobachtet[2]). Bei normalem Zustand der Zirkulationsorgane war, mit Ausnahme von Urethannarkose, auf den Blutdruck von Kaninchen der steigende Einfluß von Helleborein geringer und vor allem in den einzelnen Versuchen ein sehr ungleicher, im Maximum 21%, im Minimum 1%. An chloralisierten Tieren ist die Wirkung durchschnittlich noch geringer. Bei normal hohem Blutdruck ist die Wirkung zudem nicht vorübergehend. An Tieren mit durch Aderlaß erniedrigten Blutdruck ist die Steigerung viel intensiver, im Durchschnitt 22%. Alle diese Befunde erklären sich, wenn man eine Kombination der am isolierten Herzen unmittelbaren Herzwirkung und der Gefäßwirkung der Drogen in Betracht zieht[3]). Wird bei der Einwirkung von Diastase, Emulsin, Pankreatin, Papain, Trypsin, Magensaft und Darmsaft leicht unwirksam gemacht. Am stärksten wirkt der Magensaft und das Pankreatin[4]).

Helleborin (Bd. II, S. 663).

Physiologische Eigenschaften: Allgemeine pharmakologische Wirkung[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische Nadeln. Schmelzp. 269—270°[6])

Hepatrilobin.[7])

Vorkommen: In der am Ende Februar gesammelten Anemone hepatica L. (Hepatica triloba Chaix).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin gespalten. Enzymolytisches Reduktionskoeffizient 490.

Ipecacuanhin.[8])

Vorkommen: In der Ipecacuanhawurzel.

Darstellung: Die gepulverten Wurzeln werden mit Alkohol erschöpft, das alkoholische Extrat auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft und mit Äther verrieben. Das ausgeschiedene krystallinische Produkt wird mit kaltem äthergesättigten Wasser gewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit Äther ausgefällt. Man löst endlich die Fällung in Alkohol und fällt mit Äther. Ausbeute 0,4%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser unlöslich in Äther, wenig löslich in Chloroform, Aceton und Essigäther, etwas mehr in Petroläther. Mit Ferrichlorid entsteht eine grüne Färbung, die durch Zusatz von Soda in Purpurrot umschlägt. Ferrosulfat färbt die wässerige Lösung blau. Löst sich in Alkalien, reduziert Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Kälte, Silbernitrat in der Wärme, und gibt mit α-Naphthol in schwefelsaurer Lösung einen purpurroten Niederschlag. Bei der Hydrolyse entsteht wahrscheinlich d-Glucose (Phenylosazon, Schmelzp. 207°, nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin + Wasser).

---

1) F. Kraft, Archiv d. Pharmazie **250**, 118—141 [1912].

2) J. Fujitani, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **62**, 118—128 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 941.

3) Hernando, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 118—131 [1911].

4) Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 323—332 [1912].

5) Albertus Sluytermann, Zeitschr. f. Biol. **57**, 112—134 [1911].

6) Oscar Keller, Archiv d. Pharmazie **248**, 463—467 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1310.

7) A. Delattre, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 292—298 [1912].

8) H. Finnemore u. Dorothy Braithwaite, Pharmaceutical Journ. [4] **35**, 136 [1912].

Meliatin.[1] [2])

Mol.-Gewicht: 346,18.
Zusammensetzung: 52,00% C, 6,41% H.

$$C_{15}H_{22}O_9.$$

Vorkommen: Die getrockneten Blätter von Menyanthes trifoliata (Wasserklee) sind frei von Meliatin. Am glucosidreichsten ist das frische Rhizom [1]). Der Wasserklee enthält während des ganzen Jahres stets weniger als 1% Meliatin, und zwar im Mai am meisten (nahezu 0,90%) [3]).

Darstellung: Man extrahiert 23 kg frisches Kraut von Menyanthes trifoliata mit siedendem Alkohol, destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab, versetzt den sirupösen Rückstand mit starkem Alkohol, dekantiert die Flüssigkeit, dampft sie ein, zieht den Rückstand mit 95 proz. heißem Alkohol aus, dampft die Lösung wieder ein und erschöpft den neuen Rückstand mit Aceton. Dieser Auszug wird eingeengt, der Rückstand in Wasser gelöst, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus heißem abs. Alkohol umkrystallisiert. Die letzte Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser, Aceton, abs. Alkohol und Wasser.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin gespalten. Enzymolytische Reduktionszahl 240. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{22}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_{12}O_4,$$

wobei d-Glucose gebildet wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie, farb- und geruchlose, bitter schmeckende Krystalle, kleine, sphärisch gruppierte Nadeln aus abs. Alkohol; kleine Einzelkrystalle aus Aceton, lange, biegsame, an Coffein erinnernde Nadeln aus Essigäther; ziemlich voluminöse, prismatische Krystalle aus Wasser. 100 g Wasser lösen bei 20—22° 10,0107 g, 100 g abs. Alkohol 0,5662 g, 100 g 90 proz. Alkohol 3,1935 g, 100 g Aceton 0,2393 g, 100 g wasserfreier Essigäther 0,0728 g, 100 g Chloroform 0,0084 g Meliatin. Völlig unlöslich in Äther. 100 g siedender abs. Alkohol lösen 3 g, 100 g siedendes Wasser etwa 50 g des Glucosids [1]). Schmelzp. 223° (Maquennescher Block), 222° (Capillarrohr, korr.). $[\alpha]_D$ in wässeriger Lösung = —81,96°. Reduziert heiße Fehlingsche Lösung nicht. Wird durch Gallussäure und Tannin nicht gefällt. Die wässerige Lösung wird weder durch Bleiacetat, noch durch Bleiessig gefällt. Bei der Hydrolyse mit Emulsin entsteht neben d-Glucose ein gelbes Öl, welches in wässeriger Lösung Lackmuspapier rötet, mit Ferrichlorid keine Färbung erzeugt, Fehlingsche Lösung in der Siedehitze reduziert und linksdrehend ist. Durch Erhitzen mit dem gleichen Volum 10 proz. Schwefelsäure im Rohr auf 100° scheidet das Spaltungsprodukt einen schwarzen Niederschlag ab, nimmt einen schwachen, angenehmen Geruch an und wird rechtsdrehend, während das Reduktionsvermögen etwas abnimmt. Barytwasser ist in der Kälte ohne Einfluß auf das Meliatin [2]).

Movrin.[4])

Zusammensetzung: 51,9% C, 6,85% H, 41,25% O.

Darstellung: Man zieht die nach der Ölgewinnung aus den Samen von Bassia longifolia verbleibenden Rückstände mit Alkohol aus und fällt den Auszug mit Äther.

Physiologische Eigenschaften: Wirkt ähnlich wie Digitalis. Besitzt eine starke hämolytische Wirkung. Das Spaltungsprodukt, die Movrinsäure, besitzt ähnliche Eigenschaften.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rein weiße Substanz. Bei der Hydrolyse mit Säuren entsteht etwa $^1/_3$ des Glucosidgewichtes an Glucose, ein weiteres Drittel organische Säure: Movrinsäure. Außerdem konnte unter den Spaltungsprodukten eine Pentose nachgewiesen werden.

---

[1]) Marc Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 1694—1696 [1911].
[2]) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 49—56 [1911].
[3]) Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **7**, 529—535 [1913].
[4]) Benjamin Moore, Fred. W. Baker-Young u. S. C. M. Sowton, Pharmaceutical Journ. [4] **29**, 364 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1873.

Sacuranin (Bd. II, S. 677).

Darstellung: [1]) Die zerkleinerte Rinde von Prunus Pseudocerasus var. Sieboldi wird 2 mal mit kochendem Wasser, worin etwas Calciumcarbonat suspendiert ist, ausgezogen, und der Auszug zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft bis er beim Erkalten zu einem dicken Extrakt erstarrt. Je etwa 300 g desselben werden mit der 10fachen Menge Wasser ausgekocht und die Abkochung, deren Temperatur noch mehr als 90° beträgt, mit 50 ccm Basisch-Aluminiumacetatlösung versetzt. Es entsteht ein schmutzig brauner Niederschlag, und nach einigen Minuten erscheint die darüber befindliche Wasserschicht ganz klar. Dann wird das Gemisch möglichst schnell durch ein mit heißem Wasser benetztes Faltenfilter abfiltriert, und das Filtrat etwa auf 2 Tage zur Krystallisation hingestellt. Der Niederschlag wird auf einem Tuch gesammelt, mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen und langsam getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 50—60 proz. Alkohol gelöst und das Filtrat bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden noch 2 mal aus kochendem, abs. Alkohol oder aus mit Wasser gesättigtem Essigäther umkrystallisiert. Aus je 100 g des Extraktes werden 1—3 g des Rohglykosids erhalten.

Taxicatin (Bd. II, S. 671).

Darstellung: [2]) Erste Methode. 5 kg frischer junger Zweige von Taxus baccata werden in 27 l siedendes Wasser, in welchem Calciumcarbonat suspendiert ist, eingetragen und das Gemisch 20 Minuten lang gekocht. Um eine vollständigere Erschöpfung zu erzielen, werden die ausgekochten Zweige zu einem Brei zerkleinert und nochmals mit derselben Flüssigkeit 20 Minuten lang gekocht. Nach dem Auspressen resultieren etwa 17 l Flüssigkeit. Letztere wird mit überschüssigem Bleiessig (200 ccm auf 1 l Flüssigkeit) ausgefällt und das Filtrat mit Ammoniak (40 ccm auf 1 l Flüssigkeit) versetzt. Der letztere Niederschlag enthält das Glucosid und die Zuckerarten. Er wird mit einer genau entsprechenden Menge Schwefelsäure zerlegt, und das Filtrat in Gegenwart von Calciumcarbonat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand 6 mal mit je 500 ccm neutralem, mit Wasser gesättigtem Essigäther heiß behandelt. Nach dem Abdestillieren des Essigäthers unter vermindertem Druck erstarrt der erhaltene Rückstand beim Erkalten. Er wird mit wenig 95 proz. Alkohol angerührt, abgesaugt, zunächst mit 95% Alkohol, dann mit Äther gewaschen, endlich aus der 10fachen Menge siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die nach dieser Darstellungsmethode erhaltenen Ausbeuten sind gering, namentlich in Vergleich zu denen, die bei der Behandlung des ursprünglichen Extraktes mit Emulsin erzielten Resultate zu versprechen scheinen. Die Trennung der durch Bleiessig und durch ammoniakalischem Bleiacetat erzeugten voluminösen Niederschläge ist schwierig, und die Krystallisation erfolgt langsam, so daß einzelne Extrakte selbst nach 10 Monaten noch keine Krystalle liefern. Aus diesen Extrakten erhält man das Glucosid wie folgt: Man löst die Extrakte in 95 proz. Alkohol und fügt zu 300 ccm dieser Lösung 1500 ccm wasserfreien Äther. Es scheidet sich bald eine reichliche Menge einer schwarzen Masse aus, die durch Abgießen der farblosen Flüssigkeit beseitigt wird. Fügt man zu letzterer noch 1 l wasserfreien Äther, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich allmählich an den Wandungen des Gefäßes absetzt. Nach 24 Stunden saugt man die Krystalle ab, löst sie nach dem Trocknen in der 10fachen Menge heißem 95 proz. Alkohol und entfärbt mit wenig Tierkohle. Durch Umkrystallisieren resultiert dann ein fast reines Produkt.

Zweite Methode. 8 kg frischer Taxuszweige werden unter Zusatz von Calciumcarbonat mit 26 l Wasser 20 Minuten lang gekocht, die Zweige zerkleinert und mit derselben Flüssigkeit nochmals ebenso lange Zeit gekocht. Die ausgepreßte Masse wird mit 10 l kochendem Wasser übergossen und nach einiger Zeit von neuem ausgepreßt. Die vereinigten, etwa 28 l betragenden Auszüge werden filtriert und bei Gegenwart von Calciumcarbonat unter vermindertem Druck eingedampft. Der 1200 g betragende Rückstand wird in 3 Teile geteilt und jeder Teil 10 mal mit je 500 ccm neutralem Essigäther ausgekocht. Die vereinigten Auszüge werden auf 300 ccm abdestilliert und zur Krystallisation hingestellt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind kein Taxicatin. Sie werden durch Absaugen entfernt, das Filtrat eingedampft, in wenig Alkohol gelöst und durch abermaliges Verdampfen von Essigäther befreit. Beim Auflösen

[1]) Y. Asahina, Archiv d. Pharmazie **246**, 261 [1908].
[2]) Ch. Lefebvre, Archiv d. Pharmazie **245**, 487 [1907].

des schwach braungefärbten, durchscheinenden, 220 g betragenden Extraktes in 2,5 l Wasser scheidet sich eine lockere, weißliche Masse aus. Das Filtrat wird zunächst mit 700 ccm Bleiessig und das Filtrat der Bleifällung mit 170 ccm Ammoniak versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser, welches mit etwas Bleiessig und Ammoniak versetzt ist, ausgewaschen, dann in 1 l Wasser verteilt und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zerlegt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand 5 mal mit je 400 ccm neutralem, wasserfreiem Essigäther ausgekocht. Nach dem Verdampfen des Essigäthers wird der Rückstand in 100 ccm 95 proz. Alkohol gelöst und bis zum weichen Sirup eingedampft. Nach dem Impfen tritt sogleich Krystallisation ein. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit wenig Alkohol angerührt, abgesogen, mit Äther ausgewaschen und bei 30° getrocknet. Es resultieren 8,5 g hellgelb gefärbter Krystalle, die sich durch Umkrystallisieren aus 80 ccm siedendem 95 proz. Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle in ein noch weniger gefärbtes Produkt verwandeln lassen. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle 3 mal mit je 20 ccm Äther verrieben. 70 kg Taxusblätter liefern nur 35 g Rohglucosid. In der kalten Jahreszeit ist die Ausbeute beträchtlicher als im Frühjahr. Zur Zeit des Hervorkommens der neuen Blätter enthalten dieselben, wie die Bestimmung des durch Emulsin erzeugten, reduzierend wirkenden Zuckers zeigt, nur geringe Mengen des Glucosids. Die letzte Reinigung des Taxikatins geschieht, indem man 1 Teil Taxikatin in 15 Vol. siedendem Alkohol löst und das heiße Filtrat in eine erwärmte Flasche fließen läßt. Nach 2 maliger Wiederholung derselben Operation mit den ausgeschiedenen Krystallen ist das Produkt rein.

II. Rhamnoside, Rhodeoside usw.

Naringin (Bd. II, S. 684).

Vorkommen: Die völlig entfalteten Blüten von Citrus decumana enthalten 2%, die noch nicht aufgeblühten 0,29% Naringin[1]).

Ouabain (g-Strophanthin) (Bd. II, S. 685).

Physiologische Eigenschaften: Das Ouabain wirkt in Ringerscher Lösung in gleicher Konzentration, endokardial und exokardial angewandt, in gleicher Weise ein. Die geringsten Konzentrationen (0,04—0,08 mg auf 100 ccm) führen zum diastolischen Stillstand, mittlere Gaben (1—2 mg auf 100 ccm) zum systolischen, und ganz große Konzentrationen (4 mg und mehr) wiederum zum diastolischen Stillstand mit nachfolgender Lähmung. Sowohl bei endo-, als bei exokardialer Anwendung reicht die Zone der systolisch wirksamen Ouabainkonzentrationen von etwa 1 : 100 000 bis 1 : 50 000. Die Zone der systolisch wirksamen Konzentrationen ist in hohem Maße abhängig von der übrigen Zusammensetzung der Ouabain enthaltenden Lösung. Sie erweitert sich bedeutend durch die Anwesenheit von Blutserum, sowohl bei endokardialer, als exokardialer Einwirkung. Es wirken dann noch Lösungen von 1 : 800 000 bis 1 : 5000 bei endokardialer Einwirkung systolisch, sowie Lösungen von 0,2—20 mg auf 100 bei exokardialer. Gleichzeitig beschleunigt die Gegenwart von Blutserum den Eintritt der Wirkung, und zwar sowohl des systolischen, als des diastolischen Stillstandes. Die Verbreiterung der Zone der systolisch wirksamen Konzentrationen ist jedoch nicht allein abhängig von einem rascheren Eindringen des Giftes, denn in dem Lecithin konnte ein das Eindringen und die Wirkung des Ouabains deutlich beschleunigendes Agens ermittelt werden, während die Art des Stillstandes unverändert bleibt. Die den systolischen Stillstand befördernde Wirkung hängt wenigstens zum Teil von lipoidartigen Substanzen des Blutserums ab. Doch wirken die Ätherextrakte aus Blutserum schwächer befördernd als das Blutserum selbst und verzögern den Eintritt der Wirkung. Unter den Salzen des Blutserums wirken namentlich die Kalksalze fördernd auf den systolischen Herzstillstand. Schon $CaCl_2$-Lösungen von 1 : 2500 fördern bei endokardialer Anwendung den Eintritt des systolischen Stillstandes. Bei exokardialer Applikation sind die Kalksalze aber unwirksam. Es kann somit durch einen Ca-Gehalt der Durchleitungsflüssigkeit der Herzstillstand bei endo- und exokardialer Einwirkung derselben Ouabainkonzentration ein verschiedener werden[2]). In Übereinstimmung

[1]) W. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1313 [1885].

[2]) N. Werschenin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 386—404 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1767.

mit obigen Beobachtungen lassen sich auch bei den Durchleitungsversuchen an den isolierten Gefäßen des Darms und der Niere je nach der angewandten Konzentration von Ouabainlösungen verschiedene Wirkungen hervorrufen, kontrahierende oder erschlaffende. Die Zone der verengernden Ouabainwirkung reicht sowohl bei Katzen, Kaninchen als Hunden für die Nierengefäße bis zu 1 : 1 Million (0,1 mg pro 100 ccm Ringerscher Flüssigkeit). Die Konzentrationen von 1 : 1,7 und 1 : 2 Millionen wirken erweiternd, die Verdünnung von 1 : 4 Millionen ist ohne Wirkung. Für die Darmgefäße von Katze und Hund wirken Konzentrationen von 0,06 zu 100 verengend, 0,05 pro 100 (1 : 2 Millionen) und auch 1 : 4 Millionen erweiternd. Am Kaninchendarm wirken auch noch Konzentrationen von 1 : 4 Millionen verengernd, noch größere Verdünnungen haben einen schwach dilatierenden Einfluß. Für jede der 3 Tierarten läßt sich eine Konzentrationszone ermitteln, welche auf die Darmgefäße verengernd und zugleich auf die Nierengefäße erweiternd wirkt. Für das Kaninchen ist diese Zone am breitesten[1]). Bei normalem Zustand der Zirkulationsorgane war, mit Ausnahme von Urethannarkose, auf den Blutdruck von Kaninchen der steigende Einfluß von Gratusstrophantin geringer und vor allem in den einzelnen Versuchen ein sehr ungleicher, im Maximum 21%, im Minimum 1%. An chloralisierten Tieren ist die Wirkung durchschnittlich noch geringer. Bei normal hohem Blutdruck ist die Wirkung zudem nicht vorübergehend. An Tieren mit durch Aderlaß erniedrigten Blutdruck ist die Steigerung viel intensiver, im Durchschnitt 22%. Alle diese Befunde erklären sich, wenn man eine Kombination der am isolierten Herzen unmittelbaren Herzwirkung und der Gefäßwirkung der Drogen in Betracht zieht[2]). Bei sofortiger lokaler Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das nicht resorbierte Ouabain wird eine starke antidotische Wirksamkeit gegen Ouabainvergiftung entfaltet. Kaliumpermanganat ist Gegengift auch auf das per os gegebene Gift, besitzt jedoch gar keine präventive Schutzwirkung. Eine Verminderung der toxischen Wirksamkeit des Ouabains beruht meist auf physikalischer Einwirkung (Belichtung, Staub), weniger auf einer eigentlichen chemischen Veränderung[3]). Intravenös injiziertes Ouabain verschwindet aus dem Blut unmittelbar nach der Injektion nur in sehr geringfügiger Menge[4]). Die Geschwindigkeit, mit der die Spannung der Herzmuskelelemente zunimmt, wird durch die Einwirkung des Ouabains vergrößert. Die auf die Spannungszunahme folgende Verkürzung der Muskelelemente erfolgt ebenfalls schneller. Auch die gefäßverengende Wirkung des Ouabains ließ sich nachweisen[5]).

Prunitrin.[6])

Mol.-Gewicht: 536,26.
Zusammensetzung: 50,38% C, 6,16% H.

$$C_{22}H_{24}O_{11} + 4\,H_2O.$$

Vorkommen: In der Rinde einer dem Prunus emarginata verwandten Art.

Darstellung: Der Alkoholauszug wird verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt scheidet beim Stehen Quercimeritrin in gelben Krystallen ab. Die Mutterlauge liefert Prunitrin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln aus Essigäther mit etwas Wasser. Wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Zerfällt in siedendem Wasser mit etwas Salzsäure in d-Glucose und Prunetin.

Derivate: **Prunetin** $C_{16}H_{12}O_5$. Farblose Nadeln aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 242° (korr.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, hellgelb löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Ferrichlorid färbt in Alkohol bräunlichrot, im Überschuß schmutziggrün. **Diacetylprunetin** $C_6H_{10}O_5(COCH_3)_2$. Durch 2stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Essigsäureanhydrid + Essigäther oder Eisessig. Schmelzp. 224—226° (korr.). **Monoacetylprunetin** $C_{16}H_{11}O_5(COCH_3)$. Entsteht durch unvollständige Acetylierung; hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 190°. Leichter löslich als die Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetylverbindung. **Ben-**

---

[1]) Max Kasztan, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 405—423 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1768.
[2]) Hernando, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 118—131 [1911].
[3]) Gino Delogu, Arch. di Farmacol. sperim. **12**, 251—264 [1911].
[4]) Camill Lhoták von Lhota, Biochem. Zeitschr. **48**, 149—154 [1912].
[5]) J. L. de Heer, Archiv f. d. ges. Physiol. **148**, 1—110 [1912].
[6]) Horace Finnmore, Pharmaceutical Journ. [4] **31**, 604—607 [1910].

zoylprunetin $C_6H_{10}O_5(CO \cdot C_6H_5)_2$, federförmige Nadeln aus Essigsäureanhydrid + Essigäther. Schmelzp. 215°. **Methylprunetin** $C_{15}H_8O_3(OCH_3)_2$, entsteht mit Natriummethylat und Methyljodid in siedendem Methylalkohol. Flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 145°. Unlöslich in Alkalien. Mit Ferrichlorid in Alkohol tiefrote Färbung. Die Lösung in Eisessig gibt mit etwas Salpetersäure eine smaragdgrüne Färbung. **Acetylmonomethylprunetin** $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_2 \cdot (CO \cdot CH_3)$. Farblose Prismen aus Eisessig. Schmelzp. 202° (korr.). **Prunetinsulfat.** Hellgelbe Nadeln.

Strophanthin (Bd. II, S. 688).

Bestimmung: Man erschöpft 20 g der gepulverten Samen zunächst mit Petroläther, dann mit Alkohol (70 proz.), engt die alkoholischen Auszüge ein, löst in Wasser und Schwefelsäure, schüttelt die Lösung zur Entfernung etwa vorhandener Fette aus, und erwärmt auf dem Wasserbade 1 Stunde, wodurch Strophanthin in Strophanthidin und Strophanthobiose übergeführt wird. Aus dem Filtrat wird das Strophanthidin mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung verdampft, der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert und bei 65° getrocknet[1]).

Physiologische Eigenschaften: Durch kleine Dosen 0,025—0,5 mg wird beim Kaninchen eine starke Diurese hervorgerufen, ohne daß gleichzeitig gesteigerte Herztätigkeit eintritt. Durch oncometrische Messung des Nierenvolumens wurde bewiesen, daß mit der Diurese eine durch Erweiterung der Nierengefäße bewirkte Nierenvergrößerung stattfindet[2]). Injektionen von 0,000120 g Strophanthin bewirken eine energischere Systole als mit Digitalin. Das Herz bleibt aber in einem Zustand von Halbkontraktion. Bewirkt nach 18 Stunden, auch bei geringeren Dosen systolischen Herzstillstand. Mit mittleren Dosen (0,000045 g) erfolgt eine geringe Steigerung der Pulshöhe, energische Systole und geringe Pulsverzögerung. Wenn das Herz nach einer 30stündigen Versuchsdauer langsamer schlägt, tritt nach einer erneuten Injektion die anfängliche Frequenz wieder ein. 0,000015 g erhöhen die Pulsationen, ohne ihre Frequenz zu vermindern[3]). Am überlebenden Katzenherzen ausgeführte Druckmessungen zeigten in sämtlichen Fällen eine Steigerung der bei der Kontraktion erzeugten Druckwerte[4]). Der mit der Pericardiumfistelmethode von Stefani beobachtete Effekt einer intravenösen Strophanthinzufuhr zeigte sich in einer auf direkter Herzwirkung beruhenden Verstärkung des diastolischen Herzdruckes und in einer weniger großen Erhöhung des arteriellen Druckes. Kardiovolumetrische Messungen konstatierten ferner den Einfluß der Vagi auf die infolge von Strophanthininjektion eintretenden Veränderungen des Herzrhythmus, primäre Verlangsamung, sekundäre Beschleunigung. Es zeigte sich, daß das Stadium der Beschleunigung einer Paralyse der Vagi entspricht[5]). Verursacht Vasokonstriktion im Froschgefäßpräparat[6]). Diastase, Emulsin, Pankreatin, Papain, Trypsin, Magensaft und Darmsaft machen das Strophanthin bei längerer Einwirkung völlig unwirksam. Bei kürzerer Einwirkung tritt eine Abschwächung der Wirksamkeit ein. Am stärksten wirkt der Magensaft und das Pankreatin[7]). An dem nach Straub isolierten Froschherzen erwies sich der pharmakodynamische Grenzwert von Strophanthin $K = 2,5 \times 10^{-7}$. Als charakteristische toxische Wirkung wurde der Zustand der Pausenbildung betrachtet[8]). Die am Williamsonschen Froschherzpräparat bei Transfusion mit Strophanthin in einer Lösung von 1 Teil Rinderblut + 2 Teile 0,6 proz. Kochsalz erhaltenen Resultate zeigen, daß bei den angewandten Giftmengen (0,01—0,001 mg) die Konzentration 1 : 2 bis 1 : 20 Millionen von wesentlichem Einfluß auf die Zeit des Herzstillstandes ist[9]).

---

[1]) J. Haycock, Pharmaceutical Journ. [4] **32**, 553—554 [1911].

[2]) D. Jonescu u. O. Loewi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmabol. **59**, 71—82 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 894.

[3]) L. Rodolico, Arch. di Farmacol. sperim. **10**, 233 [1910].

[4]) R. Magnus u. S. C. M. Sowton, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 255—262 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1675.

[5]) Antonio Berti u. Amelio Malesani, Arch. di Farmacol. sperim. **11**, 167—174 [1911].

[6]) S. Samelson, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 347—351 [1911]; Chem. Centralblatt **1912**, I, 841.

[7]) Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 323—332 [1912].

[8]) Oskar Gros, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 364—372 [1913].

[9]) Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **70**, 435—438 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 827.

Derivate: Tetramethylonorstrophanthin[1]. Das durch 24 stündiges Stehen von Strophanthin mit ätherischer Diazomethanlösung entstehende Produkt ist sehr hygroskopisch und schmilzt schon unter 100° unter Aufblähen. Nach weiterer Behandlung mit größeren Mengen Diazomethan erfolgt bei der der Formel $C_{43}H_{72}O_{19}$ entsprechenden Zusammensetzung nur noch sehr geringe Aufnahme von Methylgruppen. Durch etwa 1 stündiges Erwärmen von 2 g Tetramethylnorstrophanthin mit 10 ccm 1 proz. Salzsäure auf 50—60° entsteht Strophanthidin und amorpher unreiner Strophanthobiosetetramethyläther[1]).

Strophanthidin.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Färbung, die nach 12 Stunden in Olivgrün übergeht[2]).

l-Strophanthin.

Mit Ausnahme des Saftes enthalten alle bisher untersuchten Teile des Oleanderbaumes das sehr giftige l-Strophanthin[3]). Das von Schmiedeberg und Lukomski beschriebene **Oleandrin**[4]) dürfte seiner Darstellungsweise nach das krystallisierte Spaltungsprodukt des l-Strophanthins gewesen sein.

Convallamarin und Convallarin (Bd. II, S. 697, 698).

Physiologische Eigenschaften: Die Wirkung des Convallamarins und Convallarins ist beinahe gleichartig; vielleicht wirkt ersteres noch etwas kräftiger[5]). Bei der Wirkung dieser Glucoside ist die Erregbarkeit und die Kontraktilität des Herzens positiv[6]). Das Verhalten der beiden Glucoside gegen verschiedene Reagenzien hat Reichard[7]) untersucht. Besonders die Reaktion mit jodsaurem Natrium ist zum Nachweis des Convallamarins geeignet. Bei der Behandlung der beiden Glucoside mit gleichen Mengen von festem jodsaurem Natrium und Wasser erhält man beim Convallarin beim Trocknen an der Luft einen rein weißen Rückstand; das Convallarin dagegen nimmt eine Form an, welche der Ätzung des Glases durch Fluorwasserstoff gleicht; die Masse bleibt feucht, aber noch durchsichtig. Beim Convallarin macht sich erst nach vielen Stunden eine schwache Steigerung zum Feuchtwerden bemerklich. Salzsäure färbt das feuchte Convallamarinprodukt sogleich intensiv gelb, das des Convallarins erst später schwachgelb[7]).

Jalapin (Bd. II, S. 698).

Der harzige Anteil des alkoholischen Extraktes der Wurzel von Ipomoea orizabensis ist kein einheitlicher Stoff, so daß es keinen Sinn hat Formeln dafür aufzustellen[8]).

Jalapinolsäure (Bd. II, S. 700).

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$$ [8]).

Bildung: Entsteht bei der Hydrolyse des ätherischen Extraktes des Harzes der Wurzel von Ipomoea orizabensis[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp. 67—68°. $[\alpha]_D = +0,79°$ (3,5518 g in 20 ccm der Lösung in Chloroform).

Derivate: Methylester.[8]) Siedep. unter 20 mm Druck 220°.

---

[1]) J. Herzig u. R. Schönbach. Monatshefte f. Chemie **33**, 673—681 [1912].
[2]) J. Haycock, Pharmaceutical Journ. [4] **32**, 553—554 [1911].
[3]) A. Leulier, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 108—116 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**. I, 922.
[4]) Biochem. Lexikon-Hauptwerk **2**, 670.
[5]) S. La Franca, Arch. di Farmacol. sperim. 8, 316—336 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1483.
[6]) S. La Franca, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 427—442 [1911].
[7]) C. Reichard, Pharmaz. Centralhalle **52**, 183—188 [1911].
[8]) Frederik Belding Power u. Harold Rogerson. Journ. Chem. Soc. **101**, 1—26 [1912].

Antiarin (Bd. II, S. 703).

Physiologische Eigenschaften: Allgemeine pharmakologische Wirkung[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: α-Antiarin besitzt die Formel $C_{27}H_{40}O_{10} + 4 H_2O$, β-Antiarin $C_{27}H_{40}O_{10} + 3 H_2O$. Bei der Spaltung des α-Antiarins werden im günstigsten Falle 16% an krystallisiertem Antiarigenin, bei der des β-Antiarins nur 10% erhalten, da die Glykoside bei der Einwirkung von Säuren schon vor der Spaltung stark verharzen. α-Antiarin gibt ein Oxim, Antiarigenin ein Semicarbazon. Versuche, die Glykoside durch Spaltung mittels Pilzen oder deren Fermenten sowie durch Reduktion und nachfolgende Spaltung abzubauen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Auch die Oxydationsversuche führten zu keinem wohlcharakterisierten Produkt, zeigten indes, daß bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat neben sehr geringen Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung hauptsächlich wasserlösliche Säuren entstehen, die den Zuckerrest der Glucoside noch unverändert enthalten[2]).

Derivate: **α-Oxim des Antiarins**[2]) $C_{27}H_{41}O_{10}N + 2 H_2O$. Säulen und Nadeln ohne scharfen Schmelzpunkt; sintert bei 239—240° zusammen.

Antiarigenin[2]) $C_{21}H_{28}O_5$. Säulen und Nadeln aus 50 proz. Essigsäure. Wird entgegen der früheren Angabe bei 170° nicht nennenswert gelb gefärbt. Schmilzt bei 188°. Löslich in 12 Teilen siedender 50 proz. Essigsäure. — **Semicarbazon** $C_{22}H_{31}O_5N_3$. Nadeln aus Essigsäure. Beginnt bei etwa 225° sich zu verfärben, sintert dann allmählich zusammen, zeigt aber selbst bei etwa 250° noch kein eigentliches Schmelzen.

Anhang.

Glycyrrhizin (Bd. II, S. 706).

Vorkommen: In der Wurzelrinde des Walnußbaumes (Juglans regia L.)[3]). In der Wurzel von Periandra dulcis[4]).

In italienischem Süßholzpulver[5])	6,65—7,10%
In spanischem Süßholzpulver „Tortusa“	6,49%
In russischem Süßholzpulver I	7,70%
In russischem Süßholzpulver II	8,15%
In russischem Süßholzpulver III	7,33%
Frische Wurzel von Atri[5])	6,72%
Süßholzwurzel aus Rußland[6])	9,88%
„ „ Syrien	7,44%
„ „ Anatolien	13,24%
„ „ Türkisch-Arabien	8,87%
„ „ Italien	9,18%
„ „ Spanien: Alicante	10,06%
„ „ „ Cordoba	8,37%
„ „ „ Saragossa	7,41%
„ „ „ Sevilla	7,16%
„ „ „ Toledo[6])	5,89%

Bestimmung: Das Verfahren von Eriksson[5]) begründet sich auf die Reduktionsfähigkeit der bei der Hydrolyse des Glycyrrhizins abgespaltenen Glucuronsäure gegenüber Fehlingscher Lösung. Da auch die Glucose, die immer gegenwärtig ist, aber unter anderen Bedingungen Fehlingsche Lösung reduziert, so kann man dieses Verhalten

---

[1]) Albertus Sluytermann, Zeitschr. f. Biol. **57**, 112—134 [1911].

[2]) H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 667—680 [1913].

[3]) Sestini, Stazioni sperim. agrarie ital. **7**, 10 [1885]. — C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911. S. 132.

[4]) Peckolt, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Verein **1867**, 187.

[5]) Ella Eriksson, Archiv d. Pharmazie **249**, 144—160 [1911].

[6]) Percy A. Houseman, Amer. Journ. of Pharm. **84**, 531—546 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 559.

zur Bestimmung des Glycyrrhizins verwerten. Das Material wird mit Wasser perkoliert, dem pro 100 ccm 3—4 Tropfen Alkali zugesetzt sind. Das Perkolat wird auf 200 ccm aufgefüllt, 40 ccm davon mit 40 ccm 90proz. Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Schleimstoffe gefällt werden. Jetzt wird der Alkohol verjagt, 30 ccm Fehlingsche Lösung zugegeben, läßt über Nacht stehen und bestimmt das ausgefällte Cuprooxyd nach Allihn. Das Filtrat wird in 30 ccm Fehlingscher Lösung gegossen, 3 Minuten gekocht, verdünnt mit dem halben Volumen Wasser, und bestimmt wieder das abgeschiedene Cuprooxyd nach Allihn und rechnet auf Glucose um. Jetzt wird das Filtrat entweder 15 Stunden mit Fehlingscher Lösung gekocht, oder das Glycyrrhizin mit Schwefelsäure ausgefällt, in Alkali gelöst und mit Fehlingscher Lösung 15 Stunden gekocht. 360 Teile der gefundenen Glucose nach Allihn entsprechen 896 Teilen Glycyrrhizin [1]). Man löst 5 g einer Durchschnittsprobe in 50 ccm siedendem Wasser, läßt erkalten, füllt wieder auf 50 ccm auf, setzt 100 ccm 95proz. Alkohol hinzu, läßt 24 Stunden stehen, dekantiert die klare Flüssigkeit, filtriert den Rest, wäscht dreimal mit je 15 ccm verdünntem Alkohol nach und dampft die gesamte Flüssigkeit auf 25 ccm ein. Man bringt die Flüssigkeit in ein Becherglas, wäscht mit 25 ccm Wasser nach, setzt 5 ccm Wasser, welches 1,8 ccm Salzsäure (22° Bé) enthält, hinzu, läßt 12 Stunden stehen, dekantiert, wäscht 3mal mit je 10 ccm Wasser, welches auf + 2° abgekühlt ist, nach, gibt 0,5 ccm Ammoniak (spez. Gewicht 0,922) hinzu und trocknet das Glycyrrhizinammonium bei 100° bis zum konstanten Gewicht [2]). Wenn der Gummigehalt des Gemisches hoch ist, so gelingt die Bestimmung des Glycyrrhizins nicht, dagegen gelingt der Nachweis der Substanz auch in Fällen, wo die übrigen Methoden versagen, wenn man 125 ccm der 10proz. Pastillen bzw. der 1proz. Lakritzlösung mit 250 ccm 95proz. Alkohol versetzt, das Gemisch 24 Stunden stehen läßt, darauf filtriert, 300 ccm des Filtrates zum dünnen Sirup eindampft, den Rückstand in 5 ccm Wasser aufnimmt, die erkaltete Lösung mit 1 ccm 50proz. Schwefelsäure versetzt. Die bis zum nächsten Tage abgeschiedene Glycyrrhizinsäure wird 3mal mit je 2 ccm Wasser gewaschen, in ammoniakalischem Wasser wieder gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand gewogen [3]). 2,5 g Substanz werden mit 20 ccm Wasser 15 Minuten lang zentrifugiert, klar abgegossen, nochmals mit ammoniakalischem Wasser (Wasser + 10% Ammoniak) abfiltriert und 2mal mit Wasser (10 ccm) gewaschen. 1 Teil des durch ammoniakalisches Wasser Gelösten wird in 10 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm 95proz. Alkohol gut durchgerührt, dann zentrifugiert. Die alkoholische Lösung wird auf 50 ccm aufgefüllt und mit 1 ccm Salzsäure versetzt. Glycyrrhizinsäure scheidet sich als schmierige Masse aus. Nach 24 Stunden wird die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mehrmals mit 25 ccm mit Äther gesättigten Wassers gewaschen, 1 ccm Ammoniak zugesetzt, filtriert und das Ungelöste mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen. Das Filtrat wird jetzt zur Trockne verdampft und gewogen [4]). 2 g Süßholzextrakt werden in 10 ccm heißem Wasser gelöst, das Filtrat wird mit 20 ccm 80proz. Alkohol unter Umschütteln versetzt, darauf werden unter Schütteln 50 ccm 95proz. Alkohol zugegeben, 2 Stunden stehen gelassen und zentrifugiert. Der Rückstand wird 3—4mal mit 80proz. Alkohol zentrifugiert. Die klaren alkoholischen Lösungen werden unter vermindertem Druck abgedampft, der Rückstand mit 30 ccm warmem Wasser aufgenommen und durch Zusatz von 3 ccm verdünnter Schwefelsäure (10 ccm konz. Schwefelsäure zu 300 ccm Wasser) gefällt. Nach 2stündigem Stehen bei 10° stellt man 1/2 Stunde in Eis und dekantiert die klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter. Der Rückstand wird 4mal mit Eiswasser ausgewaschen, in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 Tropfen Ammoniak versetzt, zur Trockne verdampft und gewogen [5]). Bestimmung in glycyrrhizinsaurem Ammonium [6]). Bestimmung: In Lakritzbonbons und -säften [7]).

---

[1]) Ella Eriksson, Archiv d. Pharmazie **249**, 144—160 [1911].
[2]) L. u. J. Gadais, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **9**, 741—743 [1911].
[3]) P. Gouiraud, Annales de chim. analyt. appl. **17**, 291—300 [1912].
[4]) Ferdinand Telle, Annales des Falsifications **4**, 3—12 [1911].
[5]) Percy A. Houseman, Amer. Journ. of Pharm. **84**, 531—546 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 558.
[6]) H. Corminboeuf, Annales de chim. analyt. appl. **17**, 47—50 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1153.
[7]) E. Durier, Annales des Falsifications **6**, 252—255 [1913].

Stickstoffhaltige natürliche Glucoside.

Amygdalin (Bd. II, S. 707).

Vorkommen: In den Samen der japanischen Mispel (Eriobotrya japonica Lindl., Mespilus japonica Thbg.)[1]) 1—1,10%. In den Samen der Traubenkirsche (Prunus Padus L.)[2]) $1^1/_2$%. In den Samen des Weißdornes (Crataegus oxyacantha L.)[3]) der Quitte (Cydonia vulgaris Pers.)[4]), der japanischen Quitte (Cydonia japonica Pers.)[4]). In bitteren Mandeln bis 4%. In den Samen von Prunus spinosa L.[5]) und Prunus Mahaleb L.[3]). In den Samen von Prunus sphaerocarpa Sw., Prunus oxidentalis[6]). In Apfelsamen 0,62—1,38%. Die Steinobstsamen enthalten in lufttrocknem Zustande zum Teil bedeutend höhere Mengen an Cyanwasserstoff bildenden Stoffen, als bisher bekannt war. Einzelne, z. B. Pflaumen, gaben bis 0,3 g Cyanwasserstoff auf 100 g Samentrockensubstanz. Auffallend wenig Cyanwasserstoff bildeten die Aprikosensamen[7]). Im Gegensatz zu Henschen[8]) konnte weder Lehmann[9]), noch Huber[7]) aus Birnensamen der in Deutschland kultivierten Birnensorten Amygdalin finden. In der Rinde von Sloanea Sigun Szysz. (Echinocarpus Sigun Bl.)[10]).

Nachweis und Bestimmung: Benutzt man ein gegen Rohrzucker so gut wie indifferentes Emulsinpräparat, so kann man das Amygdalin nach der biochemischen Methode in den Pflanzenteilen direkt nachweisen[11]). Die Bestimmung des Amygdalins durch Isolierung in reinem Zustande[9]) ist nur bei Anwendung größerer Materialmengen möglich. Durch 3stündige Maceration der Samen und darauffolgende Destillation der Blausäure, die dann gravimetrisch mit Silbernitrat bestimmt wird, erhält man ziemlich konstante Werte für die in den Pflanzenteilen durch Einwirkung von Emulsin entstehenden Cyanwasserstoffmengen. Etwa $^1/_9$ der theoretisch abspaltbaren Menge der Cyanwasserstoffsäure entzieht sich dabei der Bestimmung[7]).

Physiologische Eigenschaften: Das aus einer mit Preßhefe vergorenen Stachyoselösung durch Alkohol gefällte Fermentpulver spaltet teilweise Amygdalin unter Bildung von reduzierendem Zucker, aber ohne Freiwerden von Cyanwasserstoff[12]). Wird die Hefe mit Alkohol abgetötet und rasch getrocknet, so ist das Invertinpräparat oder der wässerige Auszug völlig wirkungslos auf Amygdalin. Wird aber die Hefe zunächst mit Wasser maceriert und ohne Alkoholbehandlung bei Zimmertemperatur getrocknet, so enthält das Präparat ein Ferment, das Amygdalin in Mandelnitrilglucosid und Glucose spaltet[11]). Penicillium Camemberti spaltet Amygdalin[13]). Wird durch die Phaseolunatase nur wenig angegriffen[14]). Wird durch Gynocardase sehr langsam angegriffen[15]). Amygdalinspaltendes Enzym (Amygdalase) ist in größeren Mengen in den Samen von Prunus Laurocerasus und Laurus lusitanica vorhanden[16]). Das feinzerkleinerte Blattmaterial von Prunus laurocerasus greift Amygdalin nicht an, spaltet aber

---

[1]) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. **24**, 350 [1906]; Archiv d. Pharmazie **245**, 469 [1907].
[2]) Winckler, Buchm. Repert. **17**, 156 [1839]; **25**, 360 [1842].
[3]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 79 [1851].
[4]) Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911. S. 278.
[5]) Enz, Wittsch. Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmazie **1857**, 170.
[6]) C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911. S. 305.
[7]) Paul Huber, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **75**, 462—482 [1911].
[8]) Henschen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2683 [1883].
[9]) Lehmann, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **24**, 353 [1885].
[10]) Greshoff, Meded s'Lands Plantent. **10**, 27.
[11]) E. Bourquelot u. H. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **6**, 246—253 [1912].
[12]) J. Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 167—173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1549.
[13]) A. Wayland Dox, Journ. of Biol. Chemistry **6**, 461—467 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1757.
[14]) Henry E. Armstrong u. Eduard Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 349—367 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1064.
[15]) Charles Watson Moore u. Frank Turtin, Journ. Chem. Soc. **97**, 1285—1289 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1139.
[16]) H. E. Armstrong, E. F. Armstrong u. E. Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **25**, 363—369 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1293.

leicht das Mandelnitrilglucosid. Die Auffindung dieses Enzyms (Prunase) spricht ebenfalls dafür, daß die Spaltung des Amygdalins durch die Einwirkung von zwei Enzymen erfolgt[1]). Frische Bambusschößlinge enthalten ein Ferment, das Amygdalin in Benzaldehyd, Zucker und Blausäure spaltet[2]). Reaktionskinetische Versuche über die Spaltung mittels Emulsin hat Auld[3]) angestellt. Bei der Spaltung von 12 g Amygdalin mit 0,25 g Emulsin und 150 ccm Wasser bei 20° entstand innerhalb 12 Stunden mehr d-Benzaldehydcyanhydrin als bei der Synthese aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Das Bildungsoptimum für d-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin ist 20°. Das Drehungsvermögen des d-Benzaldehydcyanhydrins $\alpha = +14°$ bei 16° im 1-dm-Rohr änderte sich innerhalb 20 Tagen nicht, dagegen trat in Gegenwart von Wasser allmählich Racemisierung, aber keine Spaltung ein[4]). Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß des Emulsins besteht nach Rosenthaler[5]) aus 3 Einzelvorgängen, deren jeder unter dem Einfluß eines besonderen Enzyms vor sich geht. 1. Aus Amygdalin entsteht unter dem Einfluß der Amygdalase Mandelnitringlucosid und α-Glucose. 2. Mandelnitrilglucosid zerfällt durch eine β-Glucosidase in d-Benzaldehydcyanhydrin und β-Glucose. 3. d-Benzaldehydcyanhydrin wird durch δ-d-Oxynitrilase in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff gespalten[5]). Nach Rosenthaler[6]) entsteht aus Amygdalin zunächst durch die Einwirkung von Amygdalase Mandelnitrilglucosid und Glucose. Mandelnitrilglucosid zerfällt durch Prunase in d-Benzaldehydcyanhydrin und d-Glucose. d-Benzaldehydcyanhydrin zerfällt durch d-Oxynitrilase in Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure. Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure vereinigen sich unter dem Einfluß der einen d-Oxynitrilase zu d-Benzaldehydcyanhydrin. Aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure entsteht außerdem inaktives Benzaldehydcyanhydrin. Inaktives Benzaldehydcyanhydrin kann unter dem Einfluß der d-Oxynitrilase asymmetrisch unter Bildung von l-Benzaldehydcyanhydrin aufgespalten werden. Bei Emulsinpräparaten, die reich an diesem Enzym sind, kann infolgedessen das bei der Amygdalinspaltung entstehende Benzaldehydcyanhydrin nach links drehen[6]). Wird gespalten durch die Enzympräparate aus den Samen von Ricinus communis L., Cydonia vulgaris Pers., Eriobotria japonica Lindl. Pirus malus L., Pirus communis L., Prunus amygdalus Stokes var. amara und sämtlicher anderen untersuchten Prunusarten; Phaseolus lunatus L., Physostigma venenosum Balf, Vicia sativa, Cucurbita pepo; durch Enzympräparate aus den Früchten von Cannabis sativa, Foeniculum vulgare Miller, Carum carvi L., Anethum graveolens, Conium maculatum L., Oenanthe phellandrium Lmk, Petroselinum sativum, Sorbus aucuparia, Dolichos Lablab L.; durch Enzympräparate aus den Fruchtstielen von Prunus cerasus L., den Blüten von Prunus spinosa, Crataegus oxyacantha L., Achillea millefolium L., Matricaria chamomilla; den Narben von Zea Mays; durch Enzympräparate aus den Blättern und Kräutern von Fumaria officinalis, Taraktogenos Blumei Hock, Sambucus nigra, Aquilegia vulgaris L.; den Rinden von Prunus Padus L., den unterirdischen Organen von Sambucus ebulus L., den Keimpflanzen von Linum usitatissimum L., dem Sklerotium von Secale cornutum. Nicht mit den Enzympräparaten, aber mit dem Material selbst trat Amygdalinspaltung ein bei den Samen von Strophanthus Kombe Oliver und hispidus D. C., Sinapis alba L., den Früchten von Pimpinella anisum L., Coriandrum sativum L., den Blüten von Lamium album L., den Blättern und Kräutern von Juglans regia L., Rubus idaecus, Prunus laurocerasus, Pulmonaria officinalis, Atropa belladonna; den unterirdischen Organen von Arum maculatum L., Triticum repens; dem Fruchtkörper von Polyporus sulfureus Fries[7]). Amygdalase und Amygdalinase wirken am günstigsten in einem Medium, das gegen Phenolphthalein deutlich alkalisch ist[8]). Verhalten in Bohnen und Maispflanzen[9]). Menschliche Placenta spaltet Amygdalin[10]). Stier-

[1]) H. E. Armstrong, E. F. Armstrong u. E. Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 359—362 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1292.

[2]) Kan Kato, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 456—473 [1911].

[3]) Auld, Journ. Chem. Soc. **93**, 1251—1275 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1034.

[4]) H. Feist, Archiv d. Pharmazie **247**, 226—232 [1909].

[5]) L. Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **248**, 534—535 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1660.

[6]) L. Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **251**, 85—89 [1913].

[7]) L. Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **251**, 56—84 [1913].

[8]) Gabriel Bertrand u. Arthur Compton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 360—363 [1911].

[9]) G. Ciamician u. C. Ravenna, Gazz. chim. ital. **38**, I, 682—697 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 806.

[10]) R. Kobert, Sitzungsber. u. Abhandl. d. naturforsch. Gesellschaft zu Rostock, April 1909; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1939.

hodenauszug wirkt nicht spaltend auf Amygdalin[1]). Das Verhalten des Emulsins in Gegenwart von Pyridin gegen Amygdalin hat Zemplén untersucht. Die Gegenwart des Emulsins verzögert stark die Umwandlung des Amygdalins zu Isoamygdalin[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das aus den Kernen von Aprikosen, Pfirsichen, Zwetschen, Kirschen, Äpfeln und Quitten isolierte Amygdalin erwies sich als identisch[3]). Krystalle aus verdünntem Alkohol. $[\alpha]_D = -38°$ (0,4247 g bei 120° getrocknet, in 20 ccm der wässerigen Lösung)[4]). 2,9435 g Amygdalin (2,632 g wasserfreie Substanz enthaltend) in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 52,0365 g; spez. Gewicht 1,01; $[\alpha]_D^{20} = -35,87°$ in Wasser für die krystallwasserhaltige Substanz; $[\alpha]_D^{20} = -40,01°$ in Wasser für die wasserfreie Substanz. 2,1507 g Amygdalin (1,924 g wasserfreie Substanz) in 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin gelöst; Gesamtgewicht 51,408 g; spez. Gewicht 1,01; Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20} = -35,89°$ für die wasserhaltige Substanz, und $[\alpha]_D^{20} = -40,13°$ für die wasserfreie Substanz; Enddrehung, nachdem die Flüssigkeit 72 Stunden bei 32° gestanden hatte $[\alpha]_D^{20} = -47,06°$ für die wasserhaltige Substanz und $[\alpha]_D^{20} = -52,61°$ für die wasserfreie Substanz. Die Änderung des Drehungsvermögens stimmt sehr gut mit dem optischen Verhalten des Amygdalins bei seiner Umwandlung in Isoamygdalin. Bei Zimmertemperatur vollzieht sich diese Veränderung in Gegenwart derselben Pyridinmengen viel langsamer. 2,1402 g Amygdalin (1,914 g wasserfreie Substanz) in Pyridin; Gesamtgewicht 52,1344 g, spez. Gewicht 0,999; $[\alpha]_D^{20} = -45,05°$ in Pyridin für die wasserhaltige Substanz; $[\alpha]_D^{20} = -50,4°$ in Pyridin für die wasserfreie Substanz. Das Drehungsvermögen blieb während 4 Tagen innerhalb der Fehlergrenzen konstant[2]). Während konz. Salzsäure zuerst aus Amygdalin l-Amygdalinsäure entstehen läßt, erhält man bei Einwirkung von Schwefelsäure entsprechender Konzentration fast quantitativ l-Mandelsäurenitril. Sehr wahrscheinlich verhält sich Schwefelsäure jeder Konzentration ähnlich wie verdünnte Salzsäure, was auch für die konz. Oxalsäure gilt. Trichloressigsäure greift das Amygdalin unter Bedingungen, die bei Salzsäure zu einer völligen Hydrolyse führen, überhaupt nicht an[5]).

Wasser, das kleine Mengen Alkali, einer alkalischen Erde oder Alkalicarbonats enthält, löst viel mehr Amygdalin als reines Wasser. Walker[6]) schloß aus polarimetrischen Bestimmungen der Größe der Hydrolyse der in Frage kommenden Substanzen, daß das Glucosid in alkalischer Lösung durch die katalytische Wirkung der Hydroxylionen racemisiert wird und daß die Amygdalinsäure recemisiert ist mit Rücksicht auf ihr asymmetrisches Mandelsäurekohlenstoffatom[6]). Das Produkt dieser Reaktion wäre d, l-Amygdalin zu nennen, während als d-Amygdalin das Isomere zu bezeichnen wäre, daß bei der Hydrolyse d-Mandelsäure liefert. Die Versuche von Walker und Krieble[7]) ergaben, daß sehr wahrscheinlich während der Racemisierung und vor allem beim längeren Eindampfen der Lösungen außerdem noch eine partielle Umwandlung eines β-Glucosids in α-Glucosid erfolgt. Hierdurch wird die Untersuchung weiter kompliziert und es ist nicht leicht festzustellen, ob der bei der Hydrolyse der racemisierten Substanz stets zu beobachtende kleine Überschuß von d-Mandelsäure etwa in einer Verschiebung des Gleichgewichts $l \rightleftarrows d$ über den Mittelpunkt hinaus besteht. Da aber das Gleichgewicht unabhängig von der Natur und Konzentration des katalysierenden Alkalis und unabhängig von der Temperatur und der Konzentration des Amygdalins ist, und da ferner die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Amygdalins zu Amygdalinsäure zu klein ist, um hierauf vielleicht den Überschuß an d-Mandelsäure bei der Hydrolyse zurückführen zu können, so kommen Walker und Krieble[7]) zu dem Schluß, daß in der Lösung tatsächlich eine Racemverbindung enthalten ist. Bei dem Versuch einer fraktionierten Krystallisation des racemischen Produktes erhält man stets eine beträchtliche Menge eines nicht zu krystallisierenden Gummis, der bei der Hydrolyse überschüssige d-Mandelsäure liefert. Die weniger lösliche krystallisierte Fraktion liefert eine Mandelsäure mit 78% l-Säure, während eine leichter lösliche krystallinische Fraktion eine solche mit 75% d-Säure ergibt. Hiernach könnte man auf die Existenz von (3 l + d) und (3 d + l) Amygdalin schließen, womit indessen die Drehungs-

[1]) Shinji Mihara, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 443—455 [1911].
[2]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 414—426 [1913].
[3]) L. Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **250**, 298—301 [1912].
[4]) Frank Tutin, Journ. Chem. Soc. **95**, 663—668 [1909].
[5]) J. Wallace Walker u. Vernon K. Knible, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1369—1377 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1036.
[6]) J. Wallace Walker, Journ. Chem. Soc. **83**, 472 [1903].
[7]) J. Wallace Walker u. Vernon K. Krieble, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1437—1439 [1909].

werte nicht gut, das Verhalten von (3d + l) Amygdalin gegen Emulsin aber gar nicht übereinstimmen. Wenn man nämlich l- und d-Amygdalin bei 40° mit Emulsin behandelt, so verhalten sich die gebildeten Cyanwasserstoffmengen wie 2 : 1, die Zuckermengen wie 4 : 3, so daß Emulsin nur aus l-Amygdalin die Cyanwasserstoffsäure, aus dem vermeintlichen d-Amygdalin aber nur 1 Mol. d-Glucose abzuspalten zu können scheint. Dann müßte aber aus d-Amygdalin d-Mandelsäurenitrilglucosid[1]) entstehen, das durch Emulsin leicht gespalten wird, während hier eine weitere Einwirkung des Emulsins nicht erfolgt. Da beobachtet wurde, daß die Menge der zu entwickelnden Cyanwasserstoffsäure bei längerem Eindampfen der racemisierten Lösung stark vermindert wird, so muß, da während des Eindampfens sicher keine Hydrolyse eintritt, als Ursache des veränderten Verhaltens gegen Emulsin eine Isomerisierung in einem oder in beiden Glucoseresten angenommen werden. Die vermeintliche Verbindung (3 d + l)-Amygdalin kann daher auch nicht die als d-Amygdalin bezeichnete Substanz enthalten. Ob in den frisch racemisierten Lösungen d-Amygdalin enthalten ist, konnte nicht entschieden werden[1]). Später zeigte Krieble[2]), daß geringste Spuren von Hydroxylionen Amygdalin racemisieren und daß das Cyanradikal zu dieser Umwandlung nötig ist. Die Zusammensetzung des racemischen Amygdalins wurde zu 56,25% der rechtsdrehenden und 43,75% der linksdrehenden Form gefunden. Der Grund der Vergrößerung des Drehungsvermögens, die beim Trocknen auf dem Wasserbade auftritt, beruht auf der Einwirkung geringer Mengen Hydroxylionen, die sich bei der Hydrolyse des Bariumsalzes einer unbekannten Säure bilden. Diese Säure soll sich in geringen Mengen stets in den Amygdalinpräparaten vorfinden. Die Vergrößerung der Drehung beruht auf einer Veränderung des Cyanradikals. Bei Anwesenheit von Eisensalzen tritt bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf die wässerige Lösung Hydrolyse ein, unter Bildung von Traubenzucker und bittermandelölartig riechenden Produkten[3]). Bei der Methylierung mit Diazomethan entstehen sehr methoxylreiche Produkte[4]).

Derivate: Heptacetylamygdalin.[5]) Aus Amygdalin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas d-Camphersulfonsäure. Man destilliert den größeren Teil des Anhydrids ab und fügt zum Rückstand 5 Vol. Äther. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 166—167°. $[\alpha]_D = -37,6°$ (0,4074 g in 20 ccm der Lösung in Chloroform); $[\alpha]_D = -34,0°$ (0,4065 g in 20 ccm der Lösung in Essigäther). Dasselbe Produkt erhält man bei gleicher Behandlung eines durch verdünnten Ammoniak aus Amygdalin entstandenen Isoamygdalins.

d-Amygdalin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Hydrolyse mit starker Schwefelsäure entsteht d-Mandelsäurenitril, mit Salzsäure dagegen d-Mandelsäure[2]).

Mandelnitrilglucosid (Amygdonitrilglucosid, Prunasin) (Bd. II, S. 709).

Vorkommen: In den frischen, im März gesammelten Blättern von Photinia serrulata[6]). In den Kernen von Aprikosen, Pfirsichen, Zwetschen, Kirschen, Äpfeln und Quitten konnte neben Amygdalin kein Amygdonitrilglucosid gefunden werden[7]). In Prunus serotina[8].)

Physiologische Eigenschaften: Wird durch ein Enzym von Penicillium Camemberti hydrolysiert[9]). Wird durch die Phaseolunatase ebenso leicht wie Linamarin gespalten[10]).

[1]) Caldwell u. Courtaulds, Journ. Chem. Soc. **91**, 675 [1907].
[2]) Vernon K. Krieble, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **34**, 716—735 [1912].
[3]) Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **29**, 283 [1910].
[4]) J. Herzig u. R. Schönbach, Monatshefte f. Chemie **33**, 673—681 [1912].
[5]) Frank Tutin, Journ. Chem. Soc. **95**, 663—668 [1909].
[6]) H. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **154**, 1249—1251 [1912]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 574—577 [1912].
[7]) L. Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **250**, 298—301 [1912].
[8]) Frederick Belding Power u. Charles Watson Moore, Journ. Chem. Soc. **97**, 1099 bis 1112 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 399.
[9]) Arthur Wayland Dox, U. S. Departm. of Agric. Bull. **120**; Chem. Centralbl. **1910**, II, 172.
[10]) Henry E. Armstrong u. Eduard Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 349—367 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1064.

Mandelnitrilglucosid hydrolysierendes Enzym (Prinase) befindet sich in Prunus laurocerasus, Laurus lusitanica, Aucuba japonica, Aucuba longifolium, Garrya elliptica, Castanea sativa, Vicia sepium, Lotus corniculatus[1]).

Derivate: Tetraacetyl-l-Mandelnitrilglucosid[2]) $C_{22}H_{25}O_{10}N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 136—137°; $[\alpha]_D = -24,0°$ (0,3460 g in 20 ccm Essigäther).

Isoamygdalin und Neoamygdalin (Bd. II, S. 710).

Aus den physikalischen Eigenschaften und dem Ergebnis der Hydrolyse des Isoamygdalins schließt Tutin[3]), daß das Produkt ein Gemisch des Amygdalins mit dem entsprechenden Derivat des d-Mandelsäurenitrils sei. Durch fraktionierte Krystallisation des an Stelle von dem nur schlecht krystallisierenden Isoamygdalins verwendeten Heptaacetylderivates gelang es denn auch, neben dem Heptaacetylamygdalin ein neues Stereoisomeres desselben, das Heptacetylneoamygdalin zu isolieren, das bei der Hydrolyse d-Mandelsäure lieferte. Das Neoamygdalin selbst konnte aus dem Acetylderivat nicht erhalten werden[3]).

Bildung von Isoamygdalin: Entsteht bei der Einwirkung von Pyridin auf wässerige Amygdalinlösungen[4]).

Darstellung von Isoamygdalin: Man löst 10 g Amygdalin in 150 ccm einer wässerigen $^2/_{100}$ n-Barytlösung. Nach ungefähr 12 Stunden kann man sicher sein, daß bei 25° das Amygdalin vollständig zu Isoamygdalin isomerisiert ist[9]). Man leitet alsdann einen Strom von Kohlensäure in die Lösung, kocht dieselbe auf, filtriert und verdampft zur Trockne unter vermindertem Druck. Der Rückstand wird mit 60 ccm siedendem Alkohol von 80% aufgenommen. Das Filtrat beginnt nach einigen Stunden zu krystallisieren und liefert ein vollständig farbloses Produkt. Wenn sich nach Verlauf von mehreren Tagen keine weiteren Krystalle mehr abscheiden, saugt man dieselben ab und dampft die Mutterlauge entsprechend ein. Dieselbe kann noch eine neue Menge von Krystallen liefern. Man trocknet das Produkt an der Luft bis zum konstanten Gewicht[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften. Isoamygdalin[3]): $[\alpha]_D = -52,6°$ (0,4597 g Amygdalin in 20 ccm einer verdünnten ammoniakalischen Lösung)[3]).

Derivate: Heptacetylisoamygdalin von Caldwell und Courtaulds[6]) ist nach Tutin[3]) nur etwas unreines Heptacetylamygdalin.

Heptacetylneoamygdalin[3]) $C_{34}H_{41}O_{18}N$. Man acetyliert Amygdalin, wie bei Heptaacetylamygdalin beschrieben ist. Die nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids bereitete alkoholische Lösung des Rückstandes wird mit viel Äther versetzt, dann zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgeschüttelt. Dabei scheidet sich ein schweres Öl ab, aus dem etwas Heptacetylamygdalin isoliert werden kann. Nach längerem Stehen der ätherischen Lösung krystallisiert das Heptacetylneoamygdalin aus. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 174°. Leicht löslich in Chloroform, Essigäther; wenig löslich in Alkohol. $[\alpha]_D = -65,6°$ (0,4422 g in 20 ccm der Lösung in Chloroform); $[\alpha]_D = -57,1°$ (0,4436 g in 20 ccm der Lösung in Essigäther). Bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure nach 3stündigem Kochen entsteht d-Mandelsäure[3]).

Linamarin (Bd. II, S. 713).

Vorkommen: In den Samen von Hevea brasiliensis[7]). Wahrscheinlich in Lotus corniculatus, aber nicht immer[8]).

---

[1]) H. E. Armstrong, E. F. Armstrong u. E. Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 363—369 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1293.

[2]) Frederick Belding Power u. Charles Watson Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 243—261 1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1490.

[3]) Frank Tutin, Journ. Chem. Soc. **95**, 663—668 [1909].

[4]) Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 414—426 [1913].

[5]) H. Hérissey, Archiv d. Pharmazie **245**, 638 [1907].

[6]) Caldwell u. Courtaulds, Journ. Chem. Soc. **91**, 675 [1907].

[7]) K. Gorter, Recueil des traveaux chim. des Pays-Bas **31**, 264—266 [1912]. — Dunstan, Proc. Chem. Soc. **23**, 168 [1907].

[8]) Henry E. Armstrong, E. Frankland Armstrong u. Edward Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 471—484 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1033.

Physiologische Eigenschaften: Um zu erfahren, was mit den Cyanwasserstoff liefernden Bestandteilen der Samen während des Keimprozesses vor sich geht, hat Guignard[1]) Samen von Phaseolus lunatus in der Dunkelheit und am Licht keimen lassen und den Glucosidgehalt der Pflänzchen 10, 15, 20, 25 und 30 Tage nach dem Beginn ihrer Entwicklung bestimmt. Es ergab sich, daß im Dunkeln die HCN- bzw. Glucosidmenge in den ersten 10 Tagen der Entwicklung, d. h. während der eigentlichen Keimperiode, um etwa 25% abgenommen hatte, und daß die Abnahme in der Folgezeit, wenn auch weniger rasch, weiter zunahm. Am Ende eines Monats waren etwa 33% des ursprünglich im Samen enthaltenen Glucosids verschwunden. Bei den am Licht keimenden Samen wurde die Abnahme des Glucosidgehalts vom 10. Tage ab durch die Synthese von HCN unter dem Einfluß des Chlorophylls in zunehmendem Maße wieder ausgeglichen. Nach 30 Tagen betrug der Verlust an Glucosid nur noch 10%. Ferner hat Guignard Untersuchungen darüber angestellt, ob der während des Keimprozesses erfolgende Zerfall des Glucosids von einer Entwicklung von HCN begleitet ist, jedoch freie HCN nicht nachweisen können. Wenn also während des Keimprozesses durch die Einwirkung des Enzyms auf das Phaseolunatin freie HCN entsteht, so geht sie sofort in andere Verbindungen über[1]). Wird durch Emulsin, zwar langsam, gespalten. Hefeextrakte zeigten in einigen Fällen keine Einwirkung, wogegen in anderen Fällen in 24 Stunden bei 25° 5—6% hydrolysiert wurden; der positive Befund in diesen Fällen dürfte auf der Gegenwart geringer Mengen Emulsin beruhen[2]). Linamarin spaltendes Enzym (Linase) befindet sich in größeren Mengen in Lotus corniculatus und Lotus jacobaeus[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln. Schmelzp. 144—145° $[\alpha]_D^{28} = -27,7°$ ($c = 7,009$).

Sinigrin (Bd. II, S. 714).

Nachweis: Man extrahiert die Schnitte mit Äther, erwärmt sie darauf schwach mit einer frischen Myrosinlösung, um das Glucosid zu spalten und behandelt sie sodann mit einer filtrierten, verdünnten, alkoholischen Alkanninlösung, wodurch das ätherische Öl rot gefärbt wird[4]).

Physiologische Eigenschaften: Mit Ausnahme von Myrosin vermögen keine Spaltungsfermente, weder tierischer noch pflanzlicher Natur, noch Darmbakterien aus Sinigrin Rhodanallyl abzuspalten[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, rhombische Säulen beim Verdampfen auf dem Wasserbade. Schmelzp. bei 130° unter Bräunung. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in 96 proz. Alkohol, löslich bei 60° in 130 Teilen 85 proz. Alkohol; unlöslich in Amylalkohol, Isobutylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform; etwas löslich in Methylalkohol beim Erwärmen. Mit Eisenchlorid entsteht keine Rhodanfärbung, mit neutralem Bleiacetat keine Fällung, mit basischem Bleiacetat auf Zusatz von Ammoniak entsteht eine weiße Fällung. Mit 33 proz. Kalilauge bildet sich beim Kochen gelbrote Färbung ohne Entwicklung von Senföl. Mit Kaliumjodat und Stärkelösung gibt es bei 38° keine Jodreaktion. Durch Alkalien und Säuren entstehen krystallinische Zersetzungsprodukte[5]).

Glykonapin[6]) (Bd. II, S. 717).

In den Samen des Raps (Brassica Napus L.). Zerfällt in d-Glucose und Crotonylsenföl: $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C : S$.

---

[1]) L. Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1023—1028 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 91.

[2]) Henry E. Armstrong u. Edward Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **82**, 349—367 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1064.

[3]) H. E. Armstrong, E. F. Armstrong u. E. Horton, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 369 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1293.

[4]) C. Hartwich u. A. Vuillemin, Apoth.-Ztg. **20**, 162—164, 175—178, 188—189 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1033.

[5]) M. Gonnermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **137**, 453—469 [1910].

[6]) Ter Meulen, Recueil de traveaux chim. des Pays-Bas **24**, 444 [1905]. — Sjollema, Recueil de traveaux chim. des Pays-Bas **20**, 237 [1901].

Gynocardin (Bd. II, S. 719).

Physiologische Eigenschaften: Unterwirft man Gynocardin in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des Enzyms von Rangium edule, so erfolgt Reaktion im Sinne der Gleichung:

$$C_{13}H_{19}O_9N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HCN + C_6H_8O_4 .$$

Es bilden sich Glucose und die Verbindung $C_6H_8O_4$, die sich durch ihr Verhalten gegenüber Phenylhydrazin als ein Diketon erweist. Bei längerer Einwirkung des Enzyms auf Gynocardin nimmt die Menge des resultierenden Diketons und Cyanwasserstoffs ab, indem Addition des Cyanwasserstoffs an das Diketon stattfindet [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch verdünnte Schwefelsäure viel schwerer als Salicin, aber doch viel leichter als Amygdalin gespalten [2]).

Derivate: Gynocardin-Natriumderivat [2]) $Na \cdot C_{13}H_{18}O_9N$. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol.

Pentamethylginocardinsäuremethylester [2]) $C_{19}H_{32}O_{11} = C_{13}H_{14}O_5(OCH_3)_6$. Aus Gynocardinsäure bei mehrfach wiederholter Methylierung mittels Methyljodid und Silberoxyd. Die Methylierung wird zunächst in Methylalkohol ausgeführt, bis sie so weit fortgeschritten ist, daß das Produkt in Methyljodid löslich ist. Zähes Öl. Siedepunkt unter 15 mm Druck 220°. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verharzt.

Vicianin [3]) (Bd. II, S. 720).

```
     CH        /O—CH·O·CH·CH·(OH)·CH·(OH)·CH(OH)·CH2
HC//\C—CH        |_____|                         |
HC|  ||CH  \CN                                    O
   \/                                             |
   CH           CH2·(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH—O—CH
                                         |_____|
```

Glykoside unbekannter Natur (Bd. II, S. 720).

Fam. **Juncaginaceae.** Triglochin maritima L., Triglochin palustris, Scheuchzeria palustris L. enthalten vermutlich ein linamarinartiges Glucosid [4]).

Fam. **Gramineae.** Agropyrum repens Beauv. (Triticum repens L.) [5]). Stipa Viscachera Pucara enthält ein amygdalinartiges Glykosid [6]).

In jungen Trieben von Bambusarten, welche auf Java vorkommen, ist Blausäure in lockerer Form von Glucosiden gebunden [7]).

Fam. **Zingiberaceae.** Im Wurzelstock von Hedychium spicatum S. M., Ostindien [8]).

Fam. **Orchidaceae.** In der unreifen Frucht von Vanilla Pompona Schiede, ein Vanillin abspaltendes Glucosid [9]). In den Blättern und in der Frucht der echten Vanille (Vanilla planifolia Andr.) [10]).

---

[1]) A. W. K. de Jong, Recueil de traveaux chim. des Pays-Bas **30**, 220—222 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 142.

[2]) Charles Watson Moore u. Frank Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**, 1285—1289 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1139.

[3]) Gabriel Bertrand u. G. Weisweiler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 884—886 [1910].

[4]) Greshoff, Pharmac. Weekbl. **45**, 1165 [1908].

[5]) De Rawton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 797 [1897].

[6]) Hébert, Bull. de la Soc. chim. de France [3] **35**, 919 [1906].

[7]) O. Walter, T. Krasonosselska, N. Maximow u. W. Maltschewski, Bull. Acad. St. Petersbourg **1911**, 397—426.

[8]) Thresh, Deutsch-amer. Apoth.-Ztg. **5**, 560 [1884]; Pharmaceutical Journ. **43**, 36 [1884]. — Cooke, Pharmaceutical Journ. **30**, 603 [1871].

[9]) W. Busse, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 21 [1900]; Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **15**, 1 [1898].

[10]) Behrens, Tropenpflanzen **3**, 299 [1899] und Zitat Nr. 3.

Fam. **Piperaceae.** In der Wurzel der „Kawa Kawa" zwei Glucoside[1]).

Fam. **Moraceae.** In dem Milchsaft von Castillea elastica Cerv. ein Dambonit abspaltender glucosidartiger Körper[2]).

Fam. **Urticaceae.** In dem Kraut der großen Brennessel (Urtica dioica L.), der kleinen Brennessel (Urtica urens L.), der pillentragenden Brennessel (Urtica pilulifera L.)[3]).

Fam. **Loranthaceae.** In den Beeren der Mistel (Viscum album L.)[4]).

Fam. **Phytolaccaceae.** In Petiveria hexaglochin Fisch. (Brasilien)[5]).

Fam. **Ranunculaceae.** In den frischen Blättern von Thalictrum aquilegifolium L.[6]) ein Blausäure abspaltendes Glykosid. In Adonis aestivalis in einer Menge von 0,216% ein Glucosid $C_{25}H_{40}O_{10}$ vorhanden, welches schwächer als Adonidin wirkt und vielleicht mit Adonin iden tisch ist[7]).

Päonol aus der Wurzel von Paeonia arborea ist in dieser Pflanze nicht präexistierend, sondern als Glykosid gebunden[8]).

Fam. **Cruciferae.** In Kraut und Wurzel des Knoblauchhederichs (Sisymbrium Alliaria Scop., Alliaria officinalis Andr.)[9]), in den Samen von Sisymbrunin officinale Scop. und Sisymbrium cheiranthoides Et. et W.[10]), ein Senfölglucosid. In der Wurzel der Färberwaid (Isatis tinctoria L.) ein Senfölglykosid[10]). In der Wurzel der weißen Rübe (Brassica Rapa var. γ rapifera Metzg.)[11]), in den Blättern des Winterrettichs (Raphanus sativus L. var. β niger D. C.)[9]), im Kraut von Cardamnie amara ein sinigrinartiges Glucosid[12]). Im Wiesenschaumkraut (Cardamine pratensis L.) ein Senfölglucosid[9]). In der Wurzel der Reseda (Reseda odorata L.) ein Senfölglucosid[9]), wahrscheinlich Glykonasturtiin[13]).

Fam. **Saxifragaceae.** In jungen Trieben, Blättern und Zweigen ein Blausäure abspaltendes Glucosid[14]).

Fam. **Rosaceae.** In Spiraea Aruncus L. ein Cyanwasserstoff abspaltendes Glucosid. Die Blätter der Pflanze liefern 0,027%, die Zweige 0,001%, die Wurzeln 0,070%, die Blüten Spuren von Cyanwasserstoff[15]).

Spiraea Kneifflii Hort. liefert ebenfalls Cyanwasserstoff[16]). Spiraea japonica enthält vielleicht Amygdalin, ebenso die Blüten und Kraut von Spiraea sorbifolia L.[17]).

Die Blätter von Spiraea prunifolia liefern 0,015 bis 0,020% Blausäure, die Wurzel nur eine Spur[15]).

Blätter von Spiraea Lindleyana Wall. geben 0,020%—0,028% Blausäure, die Wurzel 0,025—0,037%[15]).

In der Wurzel von Gillenia trifoliata Much. befindet sich ein nicht näher bekanntes Glucosid[18]). Die Wurzel von Gillenia stipulacea Nutt. (Nordamerika) enthält das nicht näher bekannte Glucosid Gillelin[19]) und Gillein[20]).

---

1) Winzheimer, Archiv d. Pharmazie **246**, 338 [1908].

2) C. O. Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3108 [1903]. — Esch u. Chwolles, Gummizeitung **19**, 165 [1904]. — Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3842 [1904].

3) Reuter, Pharmaz. Centralhalle **30**, 609 [1889].

4) Leprince, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 940 [1907].

5) Peckolt, Apoth.-Ztg. **1895**, 842; Jahresbericht d. Pharmazie **1887**, 130.

6) van Italie, Pharmac. Weekbl. **42**, 825 [1905]; Journ. de Pharm. et de Chim. **22**, 337 [1905]; Archiv d. Pharmazie **243**, 553 [1905].

7) Kromer, Archiv d. Pharmazie **234**, 452 [1896].

8) G. Péron, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 238—241 [1911].

9) Ter Meulen, Recueil de traveaux chim. des Pays-Bas **19**, 37 [1900].

10) Lepage, Journ. de chim. méd. [3] **2**, 171 [1896].

11) Kuntze, Archiv d. Pharmazie **245**, 660 [1908].

12) Winckler, Jahrbücher f. prakt. Pharmazie **18**, 89, 319 [1849].

13) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1905**, II, 237.

14) Jorissen, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **11**, 286 [1885]. — Jorissen u. Hairs, Journ. de Pharm. d'Anvers 1891; Pharmaz. Post **24**, 659 [1891]. — Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 448 [1905].

15) Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 451 [1906].

16) Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 670 [1906].

17) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **83**, 175 [1852].

18) White, Amer. Journ. of Pharm. **1892**, 121.

19) Wetherill, Journ. of Pharm. **1877**, 186; Phil. medic. times **1877**, 245, 319.

20) Curry, Amer. Journ. of Pharm. **1892**, 513.

In Photinia serratula Lindl ein cyanogenes Glucosid. Die Blätter liefern je nach dem Standorte 0,015—0,120% und je nach dem Alter 0,103—0,170% Blausäure. Die Zweige spalten 0,011—0,030%, die Wurzel keine Blausäure ab[1]).

Die Blätter von Photinia Benthamia Hance (China) geben nur 0,003%, die Früchte mehr Cyanwasserstoff. Photinia variabilis Hensl. und Photinia arbutifolia geben aus den Blättern nur Spuren, aus den Früchten mehr Cyanwasserstoff. Die Blätter von Stranvaesia glaucescens Lindl. (Himalaya) liefern im Juli 0,004% Blausäure[2]).

In der Felsenbirne (Amelanchier vulgaris Moench.) befindet sich ein cyanogenes Glucosid. Die jungen Blätter geben 0,015%, alte Blätter nur Spuren von Cyanwasserstoff; einjährige Zweige liefern 0,050%, die Rinde von 2—4jährigen Zweigen 0,115% HCN[3]). Amelanchier canadensis und Amelanchier alnifolia liefern desgleichen Cyanwasserstoff[4]).

Cotoneaster vulgaris Lindl (Berg- oder Steinmispel) gibt aus den Blättern 0,051%, aus den Zweigen 0,090% Cyanwasserstoff ab[1]).

Folgende Cotoneaster-Arten enthalten in den Blättern ein cyanogenes Glucosid[1]). Die Glucosidmengen lassen sich aus den erhaltenen Blausäuremengen annähernd beurteilen:

Cotoneaster affinis Lindl	0,098% HCN
„ multiflora Bge.	0,067% „
„ horizontalis Denc.	0,059% „
„ bacillaris Wall.	0,057% „
„ frigida Wall.	0,045% „
„ buxifolia Wall.	0,129% „
„ thymifolia Bak. (?)	0,036% „
„ Francheti Bois	0,014% „
„ pannosa Franc.	0,005% „
Exochorda Alberti Reg.[1])	0,009% „

Die Blätter und Wurzeln von Neviusia alabamensis Gray, Rhodotypos therrioides Sieb et Zucc. und Kerria japonica D. C. liefern ca. 0,002% HCN[1]). In jungen Trieben des Weißdornes (Crataegus Oxyacantha)[5]) ein Blausäure abspaltendes Glucosid. Crataegus orientalis gibt ebenfalls Cyanwasserstoff[4]). Die Knospen der Quitte (Cydonia vulgaris Pers.) enthalten ein Cyanwasserstoff abspaltendes Glucosid[6]).

Die Blätter des Quitten-, Vogelbeer- und Elsbeerbaumes enthalten ein Cyanwasserstoff abspaltendes Glucosid[7]).

In der Rinde von Pirus americana D. C. (Sorbus americana Mrsh.) ein Blausäure lieferndes Glykosid[8]). Junge Triebe, Rinde und Knospen von Prunus hybrida Sm. (Sorbus hibrida L.)[9]) und von Prunus spectabilis A.[4]) geben ein blausäurehaltiges Destillat; desgleichen P. torminalis Ehrh. (Sorbus torminalis L.)[9]) und Prunus Ringo W.[4]). Die Stamm- und Wurzelrinde der wilden Birne und der „prächtigen Schmalzbirne" geben bei der biochemischen Analyse eine viel geringere enzymolytische Reduktionszahl, als es dem Arbutin allein entspricht. Es liegt wahrscheinlich ein noch nicht bekanntes Glucosid vor, dessen Isolierung noch nicht gelang[10]).

In den Blättern von Prunus capricida Wall. und Prunus Lusitanica L. ein Cyanwasserstoff abspaltendes Glucosid[11]). Blausäure liefernd sind noch folgende Prunus-Arten: P. java-

---

[1]) Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 451 [1906].

[2]) Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 670 [1906].

[3]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 79 [1851]. — Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 451 [1906]. — H. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. **24**, 537 [1907]

[4]) Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 398 [1906].

[5]) Wicke, Annalen d. Chemie **79**, 79 [1851].

[6]) Kalkbrunner, Jahrb. f. prakt. Pharmazie **23**, 294 [1852].

[7]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 5—13 [1911].

[8]) Dragendorf, Heilpflanzen. S. 276.

[9]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 79 [1851]; **81**, 242 [1852]. — Kalkbrunner, Jahrb. f. prakt. Pharmazie **23**, 294 [1851]. — Windisch u. Böhm, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 347 [1904].

[10]) E. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 468—471 [1911]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 145—151 [1911].

[11]) Rochleder, Chemie und Physiologie der Pflanzen 1858, S. 13.

nica Miq., P. adenopoda K. et Val., P. subhirtella Miq., P. pendula Desf., P. paniculata Thunbg., P. alleghaniensis Port., P. chamaecerasus Jacq., P. penssylvanica L., P. nana Stok., P. serotina [1]) Blausäure liefernde Substanz enthalten noch Osteomeles sp., Chamaemeles sp., Nuttalia cerasiformis Torr und Gr. [1]).

Fam. **Euphorbiaceae.** In den Blättern von Mannihot palmata Müll., ein Glucosid, das mit Emulsin vanillinähnlichen Geruch entwickelt [2]).

Fam. **Balsammaceae.** In den Samen von Schleichera trijuga Willd. ein Cyanwasserstoff und Benzaldehyd abspaltendes Glykosid [3]).

Fam. **Cistaceae.** In Helianthemum annuum Fisch. und in Helianthemum canadense Michx. [4]).

Fam. **Bixaceae.** In den Blättern des Orleanbaumes (Bixa Orellana L.) [5]).

Die Blätter von Kiggellaria africana L. [6]), Ryparosa caesia Bl., R. longepedunculata Krz., Trichadenia zeylanica Thur., Taraktogenos Blumei Hassk. [7]) enthalten ein Cyanwasserstoffsäure abspaltendes Glucosid.

Fam. **Violaceae.** In den Samen von Viola tricolor L. [8]).

Fam. **Flacourtiaceae.** In den Samen von Hydrocarpus veneanta Gärtn., Hydnocarpus alpina Wight [9]), Hydrocarpus Kuzii Wrbg. und Pangium edule Reinw. [9]) ein Cyanwasserstoffsäure abspaltendes Glucosid.

Fam. **Passifloraceae.** Cyanwasserstoffbildendes Glykosid.

Blätter von Passiflora coerulea [10])	0,048%	HCN
Knospen von Passiflora coerulea	0,013%	,,
Blüten von Passiflora coerulea	0,002%	,,
Wurzeln von Passiflora coerulea	0,054%	,,
Samen von Passiflora coerulea	0,02—0,045%	,,
Blätter von Passiflora adenopoda	0,051%	,,
Blätter von Passiflora racemosa Brot	0,031%	,,
Wurzeln von Passiflora racemosa Brot	0,032%	,,
Blätter von Passiflora tuberosa Jacq.	0,029%	,,
Blätter von Passiflora actinia Hook	0,012—0,021%	,,
Blätter von Passiflora edulis Sinis	0,004%	,,
Blätter von Passiflora maculata Scanag	0,014%	,,
Blätter von Passiflora foetida L.	0,009%	,,
Blätter von Tassonia Van-Volxemii Hoock	0,064%	,,
Blätter von Modecea Wightiana Wall	0,061%	,,
Blätter von Ophiocaulon gummifer Har. [10])	0,004%	,,
Blätter von Passiflora quadrangularis L. [11])	0,009—0,020%	,,

Die Blätter von Passiflora Princeps Lodd. und Passiflora hybrida liefern Blausäure und Aceton [11]).

Fam. **Caricaceae.** In Carica quercifolia ein sinigrinähnliches Glucosid [12]).

Fam. **Melastonaceae.** In Memecylon tinctorium Willd. ein Benzaldehyd und Cyanwasserstoff abspaltendes Glucosid [13]).

---

[1]) Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 398, 670 [1906].
[2]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **16**, 22 [1905].
[3]) Thümmel u. Kwasnik, Archiv d. Pharmazie **229**, 182 [1891]. — Poleck, Pharmaz. Centralhalle **32**, 396 [1891]; Chem.-Ztg. **15**, 600 [1891]. — Roelofsen, Amer. Chem. Journ. **16**, 467 [1894]. — Thümmel, Apoth.-Ztg. **4**, 518 [1889].
[4]) Crutcher, Amer. Journ. of Pharm. **60**, 390 [1888].
[5]) Surie, Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**, 335 [1899].
[6]) Wefers Bettink, Nederl. Tijdschr. Pharm. **1891**, 337.
[7]) Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 670 [1906].
[8]) Spatzier, Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik **25**, 39 [1893].
[9]) Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3537 [1890].
[10]) Guignard, Bull. des sc. Pharmacol. **13**, 603 [1906].
[11]) Van Romburgh siehe Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 670 [1906].
[12]) Guignard, Journ. de Pharm. et de Chim. **29**, 412 [1894].
[13]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 257. — Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 399 [1906].

Fam. Umbelliferae. In der Wurzel von Osmorrhiza longistylis Rafin ein Glykosid „Osmorrhizaglykosid“ genannt[1]).

Fam. Leguminosae. In den Blättern von Indigofera galegoides D. C. ein mit Emulsin, Benzaldehyd und Cyanwasserstoff lieferndes Glucosid[2]).

In Trifolium repens ein Cyanwasserstoff abspaltendes Glucosid. Die Blätter geben im Mittel 0,0149% Cyanwasserstoff ab[3]).

In der Wurzelrinde von Bovodichia major Mart.[4]) Leguminosae.

Fam. **Simarubaceae.** In den Samen von Samadera indica Gärtn.[5]).

---

1) Green, Amer. Journ. of Pharm. **54**, 895 [1882].

2) van Romburgh. 1893 siehe Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. S. **585**.

3) Marcel Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 651—653 [1912].

4) Peckolt, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **1876**, 289.

5) Van der Marck u. Kryder, Nederl. Tijdschr. Pharm. Chem. en Toxicol. **1890**, 48.

Fette und Wachse.[1])

Von

Ad. Grün-Aussig a. E.

Trocknende Öle.

Leinöl (Bd. III, S. 1).

Die Zusammensetzung der Fettsäuren ist noch nicht vollständig aufgeklärt.

Der Gehalt an gesättigten Fettsäuren wurde, etwas höher als früher angegeben, zu 9,3% gefunden [2]).

Das Vorkommen der β-Linolensäure (die kein festes Hexabromid gibt), ist überhaupt fraglich [3]).

Der Gehalt an α-Linolensäure — durch die Hexabromidzahl bestimmt — schwankt je nach der Herkunft der Öle, ungefähr von 18,5—21,5% [4]).

Holländische Öle	51,73%	Hexabromide	= 18,98%	Linolensäure
La-Plata-Öle	51,66%	„	= 18,97%	„
Indische Öle	50,50%			
Baltische Öle	57,96%	„	= 21,27%	„

Nach anderen Angaben sind die Hexabromidzahlen geringer, ungefähr zwischen 35 und 48% [5]). Es werden aber oft zu niedrige Werte gefunden, da sich die α-Linolensäure nicht nur leicht oxydiert, wobei natürlich die Jodzahl und die Hexabromidzahl sinken, es verlaufen auch beim bloßen Erhitzen ohne Sauerstoffzutritt intramolekulare Reaktionen, die zur Verringerung der Hexabromidzahl bis auf Null führen können [6]).

Die früheren Angaben über die Jodzahlen der Leinöle verschiedener Provenienz (s. besonders Wijs) wurden bestätigt [7]).

Neue liegen vor über Öle aus chinesischer Saat [8]). Gelbe China-Leinsaat enthält 78,5% reingelbe, 21,5% braune und 2,3% fremde Saat. Der Ölgehalt ist 38,4%. Braune China-Leinsaat enthält 3,4% fremde Saaten und gibt 30,8% Öl. Jodzahl der Öle 194. Jodzahl der Fettsäuren 195,4—197,3.

Oxydation des Leinöles (Trocknung): (Über die Vergleichung der Trocknung von Leinöl und Holzöl s. S. 374) [9]).

---

[1]) Die Fette und Wachse, bei denen sich keine Hinweise auf Band III finden, sind neu aufgenommen.

[2]) Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1106 [1910].

[3]) Erdmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 179 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1677.

[4]) Eibner u. Muggenthaler, Farbenztg. **18**, Nr. 3—12; Chem. Revue **20**, 32 [1913].

[5]) Ingle, Journ. of the Soc. of the Chem. Ind. **30**, 344 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1449. Es wird auch sogar nur 28,9% angegeben: Sprinkmeyer u. Diedrichs, Chem. Centralbl. **1912**, II, 738.

[6]) Vgl. Toch, l. c. Eine analoge Beobachtung wurde auch bei den Tranen bezüglich der Oktrobromidreaktion gemacht.

[7]) Niegemann, Farbenztg. **17**, 789 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 691.

[8]) Grimme, Chem. Revue **19**, 180 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 724.

[9]) Fahrion, Farbenztg. **17**, 2530; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2154.

In Bestätigung früherer Beobachtungen wurde gefunden, daß rohes Leinöl beim Eintrocknen erst eine Gewichtszunahme, dann erst Abnahme zeigt[1]).

In weniger als 1 Woche beträgt die Zunahme 16—17%, hierauf nimmt die Substanz in 10—14 Tagen um $^1/_{11}$ der Zunahme wieder ab, in 4 Monaten um $^3/_4$, in 8 Monaten um $^9/_{10}$.

Ein 8 Monate altes Häutchen aus Rohöl zeigte das spez. Gewicht 1,098.

Leinöle bestimmter Provenienz zeigen verschiedene Berechnungsindices[2]). Frische Öle zeigen niedrigere Zahlen als ältere.

Die Grenzzahlen sind für

La-Plata-Saat	1,48434—1,48679
Bombay-Saat	1,48526—1,48589
Kalkutta-Saat	1,48531—1,48589
Für indische Saat im allgemeinen	1,48463—1,48589
Nordrussische Saat	1,48579—1,48724
Südrussische Saat	1,48405—1,48512
Rumänische Saat	1,48480

Beziehungen zwischen der Zähigkeit und anderen Eigenschaften von Leinölen[3]):

Die spezifische Zähigkeit (mit dem Traube - Ubbelohdeschen Capillarviscosimeter bestimmt) und damit der Flüssigkeitsgrad nach Engler, steigen im allgemeinen mit fallender Jodzahl.

Öle aus	Spez. Zähigkeit (Wasser bei 0 = 1°)	Flüssigkeitsgrad nach Engler bei 20°	Jodzahl nach Hübl-Waller
Nordrussischer Saat . .	25,17	6,77	192
Schlesischer Saat	26,24	7,06	182
Bombay-Saat	26,62	7,16	177
La-Plata-Saat	28,52	7,66	169

Mit Sergerschem Reagens (1 proz. Lösung von Natriummolybdat in konz. Schwefelsäure) färbt sich die ätherische Lösung von Leinöl sofort blaugrün, nach dem Absetzen ist das Reagens blaugrün[4]).

Perillaöl (Bd. III, S. 10).

Japanische Samen geben bei der Extraktion mit Benzol 45%, amerikanische Samen 41% Öl[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist hellgelb, von angenehmem leinölähnlichen Geruch und Geschmack. Eine Probe enthielt 0,37% Unverseifbares und gab 95,87% Fettsäuren, darunter 16,2% Oxysäuren[6]). Das Öl nimmt maximal 25,9% Sauerstoff auf[7]). Die Hexabromidzahl wurde zu 51,15%[6]), 54,1% (bei den Fettsäuren des Öls 45,6%)[7]) und maximal 64,1%[8]) gefunden. Der Höchstwert entspricht einem Gehalt von 23,5% Linolensäure.

Die Konstanten wurden innerhalb der durch die Oxydierbarkeit bedingten Grenzen bestätigt. Beim Erhitzen steigt die Verseifungszahl und der Berechnungsindex, während die Jodzahl — ebenso wie beim längeren Stehen — sinkt; z. B. nach einem Jahr von 194,7 auf 174,7[7]).

	Spez. Gewicht	N_D^{40}	Maumené-Probe
Öl	0,9305 bei 15°	1,4763	124°
Fettsäuren	0,9235 „ 20°	1,4662 bei 60°	130°

[1]) Sabin, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3, 84 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 55.
[2]) Niegemann u. Kayser, Farbenztg. **17**, 2165; Chem. Centralbl. **1912**, II, 641.
[3]) Holde u. Meyerheim, Chem.-Ztg. **36**, 1076 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1150.
[4]) Utz, Chem. Revue **19**, 130 [1912].
[5]) Fox, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4, 229 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 2039
[6]) Niegemann, Farbenztg. **17**, 297 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 153.
[7]) Rosenthal, Farbenztg. **17**, 739 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 691.
[8]) Eibner u. Muggenthaler, Chem. Revue **20**, 34 [1913].

Gynocardiaöl (Bd. III, S. 11).

Stammt nur aus den Samen von Gynocardia odorata syn. Hydnocarpus odorata. Hydnocarpus anthelminticus Pierre gibt nicht dieses, sondern Lukraboöl.

Die Samenkerne geben beim Auspressen eine Fettmenge, die 19,5% des ganzen Samens entspricht. Beim Extrahieren der nicht entschälten, gepulverten Samen mit Äther werden 27,2% Öl erhalten[1]); nach anderen Angaben durch Pressen ca. 30%, durch Extrahieren mit Äther 50—52%. Frisches Öl ist hellgelb gefärbt, bei Zimmertemperatur flüssig, geschmacklos und erinnert im Geruch an Leinöl.

Es enthält geringe Mengen flüchtiger Säuren, unter welchen Ameisen- und Essigsäure gefunden wurden. Das Öl ist nicht aktiv. Die frühere irrtümliche Angabe beruht darauf, daß es oft mit Chaulmoogra-Öl für identisch gehalten wurde. Die Nichtidentität beider Öle wurde mehrfach, zuerst von Power[1]), zuletzt von Lendrich und Koch[2]) nachgewiesen.

20 Teile Öl geben beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure eine braune Färbung, die bald in Olivgrün umschlägt. Mit ätherischer Eisenchloridlösung erhitzt, färbt es sich schmutziggrün, nach Ansäuern mit Schwefelsäure schlägt die Färbung in Blau um. Die analytischen Angaben, betreffend Verseifungszahl und Jodzahl in Bd. III, S. 11, Zeile 2 von unten, sind zu vertauschen[3]):

	Verseifungszahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt[4])
Öl (extrahiert)	197,0	152,8	—
Unlösliche Fettsäuren . . .	199,8	162,6	+ 40°

Refraktometeranzeige bei 25° = 79,0. Bezüglich der physikalischen Konstanten s. auch G. Desprez, Etude sur le Chaulmoogra, Thèse, Universite de Paris.

Erdbeerensamenöl (Bd. III, S. 12).

Die in Bd. III angegebene Jodzahl ist die der unlöslichen Fettsäuren; die Jodzahl des Öles wurde zu 180,3 bestimmt. Das Öl soll so schnell wie Leinöl trocknen[5]).

Ein Öl, das das spez. Gewicht 0,974, Jodzahl 72,8, Reichert-Meißl-Zahl 13,4 und die Säurezahl 56 zeigte, war jedenfalls schon sehr stark oxydiert und hydrolysiert[6]).

Himbeerkernöl (Bd. III, S. 12).

Die Verseifungszahl der flüssigen Fettsäuren wird zu 200,8, die Jodzahl zu 185,9 angegeben. Diese Werte stimmen nunmehr mit den Konstanten des Öles und der Gesamtfettsäuren überein.

Brombeerkernöl.[7])

Vorkommen: Zu 12,6% in den Kernen der Brombeere (Rubus fructicosus).

Darstellung: Extraktion mit Petroläther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist durch Chlorophyll dunkelgrüngelb gefärbt und fluoresziert im auffallenden Licht rot. Es zeigt einen eigentümlichen Geruch. Auf Glasplatten gestrichen, trocknet es in dünner Schicht bei Zimmertemperatur binnen 2 bis 3 Tagen; die maximale Gewichtszunahme nach Livache ist nach 3 Tagen erreicht und beträgt 6,87%.

Das Öl enthält 0,83% Unverseifbares (0,6% sind Phytosterin, Schmelzp. 133°) und gibt 96,3% unlösliche Fettsäuren vom Mol.-Gewicht 281. Diese geben bei der Trennung (nach der

1) Power u. Barrowcliff, Journ. Chem. Soc. **87**, 896 [1905].
2) Lendrich u. Koch, Chem. Centralbl. **1911**, II, 1954.
3) S. Grimme, Chem. Revue **18**, 104 [1911].
4) Wijs s. Grimme, Chem. Revue **19**, 180 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 724.
5) Anarin, Chem. Centralbl. **1904**, II, 459.
6) Kochs, Jahrbuch der Versuchsstation d. Kgl. Gärtnerlehranstalt für 1906—1907, Dahlem.
7) Krzizan, Chem. Revue **15**, 7, 29 [1908].

Bleisalzmethode) 4,7% feste und ca. 91% flüssige Fettsäuren. Die festen Säuren bestehen vorwiegend aus Palmitinsäure, die flüssigen Säuren setzen sich zusammen aus etwa:

17 % Ölsäure,
80 % Linolsäure,
1,5% Linolensäure,
1,5% „Isolinolensäure."

Die Ölprobe zeigte die Säurezahl 2.

	Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl	Innere Jodzahl
Öl..................	0,9256	189,5	147,8	—
Unlösliche Fettsäuren	0,9070	199,9	155,1	163,2

Johannisbeersamenöl.

Vorkommen: Die getrockneten Samen von Ribes rubrum L. (Rosaceae) enthalten 16 bis 18,5% Öl.

Darstellung: Extraktion mit Petroläther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist gelbbraun bis orangegelb gefärbt und zeigt angenehmen, an Leinöl erinnernden Geruch.

Unter den Fettsäuren überwiegt die Linolsäure, dann folgt die Ölsäure, hierauf die Linolensäure. Italienisches Öl enthält auch noch ca. 5% feste Säuren, Palmitin- und Stearinsäure; im böhmischen Öl sind beide Säuren nur in viel geringerer Menge.

Ein Muster enthielt 2,3% Unverseifbares, eine andere Probe gab 1,6% rohes bzw. 1% reines Phytosterin, Schmelzp. 133°[1]). Das Öl aus italienischen Johannisbeeren enthält 0,14% Schwefel, in welcher Form ist unbestimmt.

In dünner Schicht trocknet das Öl in 3–4 Tagen zum elastischen Häutchen[1]). Bei der Probe nach Livache nahm italienisches Öl in 7 Tagen 9,24% Sauerstoff auf, böhmisches Öl 8,78%[2]).

Es wurden Säurezahlen bis zu 40,6 gefunden, was auf das Vorkommen eines lipolytischen Enzyms in den Samen hinweist.

[2])	Öle			Gesamtfettsäuren				Flüssige Säuren	
	Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl	Spez. Gewicht bei 15°	Neutralisationszahl	Jodzahl	Acetylzahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
Italienisches Öl	0,9265	189,9	172,3	0,9117	196,3	178,7	13,2	199,9	200,6
Böhmisches Öl	0,9303	186,9	175,9	—	—	—	—	187,8	193,0

Heidelbeersamenöl.[3])

Vorkommen: Die ungeschälten Samen der Heidelbeere (Vaccinium Mystillus L.) geben bei der Extraktion mit Äther 31,0% Fett.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist ziemlich dickflüssig, schwach grünlichgelb gefärbt, trocknet und gleicht in seinen Konstanten dem Leinöl. Es gibt 95,7% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 278,0, Ölsäure, Linolensäure und wahrscheinlich auch Linolsäure. Die untersuchte Probe enthielt 1,92% freie Säure (als Ölsäure berechnet).

---

[1]) Kochs, Jahrbuch der Versuchsstation d. Kgl. Gärtnerlehranstalt für 1906—1907, Dahlem.
[2]) Krzizan, Chem. Revue **16**, 1 [1909].
[3]) Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, Heft 9; Chem. Revue **19**, 304 [1912].

Beim Schütteln mit Belliers Reagens färbt sich die Mischung tiefblauviolett, nach Trennung der Schichten ist die Benzollösung erst blauviolett und wird bald tiefrot; die Salpetersäure ist strohgelb.

	Spez. Gewicht bei 15°	Refraktion bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenskezahl	Jodzahl
Öl	0,9331	71,2	190,4	0,66	0,30	167,2
Fettsäuren	—	57,3	200,7	—	—	177,3

Preißelbeersamenöl.[1])

Vorkommen: Die Samen der Preißelbeere (von Vaccinium vitis Idaea) geben bei der Ätherextraktion 30,12% Fett.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist bei Zimmertemperatur dickflüssig. Es trocknet und zeigt überhaupt die größte Übereinstimmung mit Heidelbeersamenöl. Das Öl gibt 95,7% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Molekulargewicht 281,0, darunter Linol- und Linolensäure. Das untersuchte Muster enthielt ca. 1% freie Säure. Die Reaktion nach Bellier ist wie beim Heidelbeeröl positiv.

	Spez. Gewicht bei 15°	Refraktion bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
Öl	0,9301	83,4	190,1	0,55	0,30	169,2
Fettsäuren	—	60,4	195,8	—	—	178,6

Hagebuttensamenöl.[2])

Vorkommen: In den Samen von Crataegus oxyacantha, Rosa canina (Rosaceae) zu 9,6%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist gelb bis orangegelb gefärbt und zeigt einen angenehmen Gesuch. Der Luft ausgesetzt, wird es in 7 Tagen dick und nach 10 Tagen trocken; bei 50° trocknet es in 7 Stunden zu einer harten, fast farblosen Haut. Die untersuchte Probe enthielt 2,62% Unverseifbares und zeigte die Säurezahl 4,2.

Öl				Fettsäuren			
Spez. Gewicht bei 50°	Erstarrungspunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
0,9161	17,5°	67	172,8[3])	0,44	152,8	202,9[3])	174,3

Coniferenöle.

Cedernußöl, Kiefernsamenöl, Fichtensamenöl, Tannensamenöl, Zwergkiefernsamenöl, Piniensamenöl, Piniennußöl, Öl der Samen von Gerards Fichte, Lebensbaumsamenöl, Zypressensamenöl.

Cedernußöl[4]) (Bd. III, S. 13).

Das Öl enthält 0,92% Unverseifbares, es gibt 10,25% Glycerin und 92,26% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 296,8. Unter den festen Fettsäuren wurde Palmitinsäure nachgewiesen. Öl und Linolensäure kommen nur in geringen Mengen vor.

[1]) Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, Heft 9; Chem. Revue **19**, 304 [1912].
[2]) Kochs, Jahrbuch der Versuchsstation der Kgl. Gärtnerlehranstalt für 1906—1907, Dahlem.
[3]) Diese Zahlen stimmen nicht überein und müssen überprüft werden.
[4]) Grimme, Chem.-Ztg. **35**, 925 [1911].

Kiefernsamenöl[1]) (Bd. III, S. 14).

Die Samen von Pinus silvestris L. enthalten 32,1% fettes Öl. Es enthält 2,06% Unverseifbares, gibt 91,48% unlösliche Fettsäuren und 10,32% Glycerin. Die Fettsäuren sind flüssig, mittleres Mol.-Gewicht 293,3. Eine Probe enthielt 0,42% freie Fettsäuren, als Ölsäure berechnet.

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9326	−28/−29°	—	1,4704 bei 25°	189,8	147,1	—
Fettsäuren . .	—	−7/−8°	−4°	1,4626 bei 40°	—	153,6	191,3

Fichtensamenöl[1]) (Bd. III, S. 14).

Vorkommen: Das Öl ist in den Samen von Pinus Abies L. in einer Menge von 31,6% enthalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelb, aromatischer Geruch und Geschmack. Enthält 1,53% Unverseifbares, gibt 10,44% Glycerin und 92,51% unlösliche Fettsäuren; flüssig; Mol.-Gewicht 301,5.

Von Tannensamenöl ist es in den Konstanten nur durch den kleineren Brechungsindex (1,4742) verschieden.

Tannensamenöl[1]) (Bd. III, S. 14).

Vorkommen: In den Samen von Pinus Picea L. sind 32,8% Fett enthalten.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl enthält 3,43% Unverseifbares; es gibt 10,36% Glycerin und 89,75% unlösliche Fettsäuren. Diese sind flüssig, tiefbraun gefärbt. Mittleres Mol.-Gewicht 298,8.

Eine Probe enthielt 2,75% freie Säuren.

Von den Kiefernsamenölen ist es nur durch die niedrigere Jodzahl und die größere Brechung verschieden. Die Brechungsindices sind für Öl bei 25° 1,4879, für die Fettsäuren 1,4895.

Zwergkiefernsamenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Pinus montana Mill. zu 29,6%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelb gefärbt, im auffallenden Lichte grün opalescierend, dickflüssig. Terpentinähnlicher Geruch und Geschmack. Enthält 2,18% Unverseifbares, gibt 10,32% Glycerin und 91,34% unlösliche Fettsäuren. Die Fettsäuren sind flüssig; ihr mittleres Mol.-Gewicht ist 293,4. Die Probe enthielt ca. 0,4% freie Säuren.

Die Konstanten sind mit denen von Kiefernsamenöl fast identisch.

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9318	−25/−26°	—	1,4698 bei 25°	189,6	145,7	—
Fettsäuren . .	—	−4	0°	1,4634	—	150,5	191,2

Piniensamenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Pinus Pinea L. zu 21,8%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

[1]) Grimme, Chem.-Ztg. 35, 925 [1911]; Chem. Centralbl. 1911, II, 880.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braun, dickflüssig, angenehm riechend und schmeckend. Enthält 1,62% Unverseifbares, gibt 10,28% Glycerin und 91,52% unlösliche Fettsäuren. Diese sind hellbraun gefärbt, flüssig, mittleres Mol.-Gewicht 288,7.

Eine Probe zeigte 2,2% freie Fettsäuren.

Piniensamenöl ist in den Kennzahlen von Tannen- und Fichtensamenöl nur durch den Brechungsindex (Öl bei 25° 1,4685, Fettsäuren bei 40° 1,4636) ein wenig verschieden.

Piniennußöl.

Vorkommen: In den Nüssen von Pinus monophylla oder Fremontiana. Die lufttrockenen Kerne enthalten 22,77%, die wasserfreien 24,9% Ätherextrakt.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes, beim Stehen allmählich abbleichendes Öl von der Konsistenz des Olivenöls, von aromatischem Geruch und angenehmen Geschmack. Gibt 9,2% Glycerin und ca. 90% hellgelb gefärbte, unlösliche Fettsäuren, 8% gesättigte, 82% ungesättigte.

Das Öl besteht hauptsächlich aus Glyceriden der Ölsäure neben solchen der Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurin- und Linolsäure[1]).

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Maumené-Probe	Siedepunkt$_{60}$
Öl[1])	0,933	—	1,4769	192,8	101,3	71°	—
Fettsäuren[2])	0,904	15°	1,4698 bei 25°	189,3[3])	108,0	—	305° (?)

Öl der Samen von Gerards Fichte.[4])

Vorkommen: In den Samen von Pinus Gerardiana Wall. (indische „Neja nuts") zu 30,7%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist grünlichgelb, sehr viscos, aromatisch riechend, angenehm schmeckend. Es enthält 1,64% Unverseifbares, gibt 10,36% Glycerin und 91,46% unlösliche Fettsäuren. Diese sind flüssig, zeigen das mittlere Mol.-Gewicht 285,2. Die Kennzahlen sind sehr ähnlich denen von Piniensamenöl, Fichten- und Tannensamenöl. Geringe Abweichung nur bei der Jodzahl; die des Öles 118,3, die der Fettsäuren 125,0.

Lebensbaumsamenöl.[4])

Vorkommen: In den Samen von Thuja occidentalis zu 15,0%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl bildet eine grün gefärbte, dickliche Flüssigkeit; es enthält 3,22% Unverseifbares und gibt 10,32% Glycerin und 89,9% unlösliche Fettsäuren: flüssig, mittleres Mol.-Gewicht 302,1.

Die Probe enthielt 1,1% freie Säuren.

Das Öl ist von Cedernnußöl nur durch den größeren Brechungsindex verschieden: Für Öl bei 25° 1,4795, für Fettsäuren bei 40° 1,4736.

Zypressensamenöl.[4])

Vorkommen: In Samen von Cupressus sempervirens L. var. horizontalis Mill. zu 10,8%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist grün gefärbt, bei Zimmertemperatur durch Krystallabscheidung trüb, von aromatischem Geruch und Geschmack. Es enthält 2,06% Unverseifbares, gibt 10,30% Glycerin und 91,58% Fettsäuren. Diese krystallisieren zum Teil; ihr mittleres Mol.-Gewicht ist 290,7. Eine Probe enthielt 1,2% freie Säuren.

Konstanten übereinstimmend mit denen der anderen Coniferenöle, besonders mit dem Öl der Tannensamen, bis auf die Jodzahl des Öles von 135,1, Jodzahl der Fettsäuren 142,1.

---

[1]) Blasdale, Journ. Soc. Chem. Ind. **1896**, 205.

[2]) Adams u. Holmes, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5, 285 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1929.

[3]) Zu niedrig.

[4]) Grimme, Chem.-Ztg. **35**, 925 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 880.

Holzöl (Bd. III, S. 15).

Die wichtigsten Aufklärungen über die Natur des Holzöles brachten die Untersuchungen von Fahrion[1]).

Das Holzöl enthält nicht 25%, sondern nur etwa 10% Ölsäure und ca. 2—3% gesättigte Fettsäuren. Es kann durch zwei verschiedene intramolekulare Reaktionen fest werden:

1. Durch Umlagerung. Diese erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur durch Lichtwirkung und führt zur Bildung einer krystallisierten, bei 32° schmelzenden, in Fettlösungsmitteln löslichen Substanz. Das Umwandlungsprodukt ist noch gerinnungsfähig.

2. Durch Polymerisation (Gerinnung) analog dem Dickkochen des Leinöles. Diese erfordert eine Temperatur über 150° und bewirkt Bildung eines amorphen, unschmelzbaren, in Fettlösungsmitteln unlöslichen Körpers. Licht wirkt auf denselben nicht ein. Die Polymerisation geht durch die Verseifung nicht zurück. Beide Reaktionen verlaufen auch bei Luftabschluß.

Holzöl ist autoxydabel. Es trocknet bei gewöhnlicher Temperatur rascher an, aber langsamer durch als Leinöl; bei höherer Temperatur trocknet es viel schneller als dieses. Das Oxydationsprodukt „Tungoxyn" ist eine weiße, feste, wenig elastische, trockene Masse. Bei 100° nehmen die Fettsäuren viel schneller Sauerstoff auf als Leinölfettsäuren und bilden mehr als viermal so viel Oxysäuren, die denen der Leinölfettsäuren ähnlich sind. Diese „Tungoxysäure" bildet einen gelben, zähen Sirup, der mit alkoholischer Kalilauge tiefrot wird. Sie ist zum Unterschied von polymerisierter Holzölsäure in Petroläther unlöslich.

Die charakteristischen Eigenschaften des Öles, wie die typische Polymerisation, die Umlagerung im Licht und die vergrößerte Refraktion beruhen auf der Struktur der Eläostearinsäure (auch Eläomargarinsäure genannt)[2]).

Diese Säure ist isomer mit der Linolsäure; die Isomerie beruht auf verschiedener Lage der Doppelbindungen, da das Kohlenstoffskelett das gleiche, unverzweigte ist, wie durch katalytische Hydrogenisierung der Säure zu Stearinsäure bewiesen wurde[3]). Die Strukturformel der Säure ist wahrscheinlich: $CH_3—(CH_2)_3—CH = CH—CH_2—CH_2—CH = CH—(CH_2)_7—COOH$[4]).

Die von anderer Seite[2]) aufgestellte Formel: $CH_3—(CH_2)_3—CH = CH—CH = CH—(CH_2)_9—COOH$ stimmt mit den Spaltungsprodukten nicht überein.

Bei einjährigem Stehen von chinesischem Holzöl in luftdichtem Gefäß verwandeln sich etwa 6% in die krystallisierte Modifikation, β-Eläostearin, Schmelzp. 61—62°, die bei der Verseifung β-Eläostearinsäure, Schmelzp. 72°, gibt[5]). (Bestätigung der β-Eläostearinformel von Majima.)

Chinesisches Holzöl zeigt einen auffallend hohen Brechungsindex (er ist höher als der irgendeines anderen fetten Öles), bedingt durch den hohen Gehalt an Eläomargarinsäureglycerid. Diese Konstante ist zur Kontrolle geeignet, da Leinöl und Sojaöl dieselbe herabsetzen[6]).

Der Brechungsindex wurde bisher gewöhnlich zu niedrig angegeben. Bei 24 Proben wurden die Werte 1,5110—1,5202 (Mittel 1,5175) gefunden[7]).

Das chinesische Öl hat auch das höchste spez. Gewicht unter allen Ölen (mit Ausnahme von Ricinusöl); das Öl der japanischen Varietäten ist spezifisch leichter als das der chinesischen.

Die Viscosität, gemessen im Redwoodschen Apparat: 1850 Sekunden bei 15,5°[8]). (Nach älteren Messungen brauchen 50 ccm Öl 1433 Sekunden gegen 28 Sekunden bei Wasser.)[9])

Trotz der hohen Jodzahl gibt Holzöl keine Hexabromide, enthält demnach keine dreifach ungesättigten Säuren[10]).

---

1) Fahrion, Farbenztg. **17**, Heft 47, 48, 49, 50; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2154.
2) Fokin, Journ. d. Russ. physikal.-chem. Gesellschaft 45, 283; Chem. Centralbl. **1913**, I, 2023.
3) Riko Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2730; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1561.
4) Riko Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 674 [1909], s. auch Morell, Journ. Chem. Soc. **101**, 2082 [1912].
5) R. S. Morrell, Journ. Chem. Soc. London **101**, 2082 [1912]: Chem. Centralbl. **1913**, I, 604.
6) Wise, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**, 497; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1947.
7) Hoepfner u. Burmeister, Chem.-Ztg. **37**, 18, 39 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, 1659.
8) Chaston Chapman, Analyst **37**, 543 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 468.
9) Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 65.
10) Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 344 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1449.

Das japanische Holzöl, aus den Nüssen von Paulownia imperialis, soll sich vom chinesischen Holzöl in seinem Verhalten bei der Polymerisationsprobe unterscheiden. Es bleibt unter Bedingungen, unter denen chinesisches Öl hart und zerreiblich wird, flüssig[1]). Ferner ist der Brechungsindex kleiner und die Viscosität geringer.

Eine mit Petroläther extrahierte Probe ergab:

D_{15}^{15}	Brechungsindex bei 20°	Viscosität im Redwoodschen Apparat bei 15,5° (3 Proben)
0,9351	1,5050	1230—1620 Sec.

Candlenußöl (Bd. III, S. 16).

Das Öl enthält auch Linolensäure oder eine andere dreifach-ungesättigte Säure; verschiedene Proben gaben nämlich 7,28—8,21% ätherunlösliche, bromierte Glyceride, die Fettsäuren 11,23—12,63% ätherunlösliche Bromide[2]).

Kekunaöl (Bd. III, S. 17).

Die Konstanten eines Öles aus Hongkong-Saat sind[3]):

	Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
Öl	0,9274	204,2	1,98	139,7

Das Öl gab 96,4% unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares, die bei 17,8° erstarrten.

Parakautschuköl[4]) (Bd. III, S. 17).

Die Samenkerne des Parakautschukbaumes, Hevea bras. enthalten 48,8% Öl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl trocknet in ca. 12 Tagen zu hartem Firnis. Es enthält 86,0% ungesättigte und 14,0% gesättigte Fettsäuren.

Die ungesättigten Säuren zeigen die Jodzahl 154,2 und bestehen angeblich aus

32,6% Ölsäure,
50,9% Linolsäure,
2,5% Linolensäure.

Die festen Säuren sind Stearin- und Palmitinsäure.

Die neuerlich angegebenen Konstanten stimmen mit den früher bestimmten nicht ganz überein.

D_{15}^{15}	Titer	Verseifungszahl	Hehner-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,9239	33°	185,6	96,4	0,5	133,3

Öl von Funtumia Elastica.

Vorkommen: In den Samen zu 31—33%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl gleicht dem Leinöl; es erstarrt selbst bei —10° noch nicht. Es enthält 94,0% unlösliche Fettsäuren, die bei 27° schmelzen Von den Fettsäuren sind 80% flüssig[5]), aber angeblich nur 60% ungesättigt[6]).

Spez. Gewicht	Brechungsindex bei 15°	Verseifungszahl[7])	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Innere Jodzahl
0,9320	1,4788	185,0	0,66	138,0	175,5

[1]) Chaston Chapman, Analyst **37**, 543 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 468.
[2]) Walker u. Warburton, Analyst **27**, 237 [1902].
[3]) Bull. Imp. Inst. **1907**, 136, nach Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 69.
[4]) Pickles u. Hayworth, Analyst **36**, 491 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1649.
[5]) Rideal u. Acland, Analyst **38**, 259 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 387.
[6]) Hébert, Chem. Revue **19**, 224 [1912].
[7]) Eine von Hébert (l. c.) angegebene Verseifungszahl 167,6 scheint nicht richtig.

Manihotöl (Bd. III, S. 18).

In dünner Schicht trocknet das Öl bei Zimmertemperatur erst in einigen Wochen, bei 55° hingegen binnen 10 Stunden vollständig.

Bei der Livacheschen Probe nimmt es in 7 Tagen um 8,88% an Gewicht zu[1]).

In den Samen von Manihot ceara wurden 15,75% Fett gefunden (M. ceara und M. dichotoma sind die beiden Varietäten von M. glaziovii). Neuerlich bestimmte Konstanten stehen in völliger Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben[2]).

Öl von Plukenetia conophora.

Vorkommen: In den Samen der Liane Plukenetia conophora Müller, Arg., Euphorbiaceae, (Heimat Kamerun) bis zu 59%[3]).

Darstellung: Extraktion der gemahlenen Nüsse mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leichtflüssig, goldgelb gefärbt und nicht fluorescierend. Geruch ähnlich dem des Leinöls, doch auch an Nußöl erinnernd. Das Öl ist sehr kältebeständig: bis —15° klarflüssig, bei —21/27° trübe, bei —33° dünnsalbig. Es gleicht am meisten bestem russischen Leinöl. Seine Jodzahl ist noch höher, besonders die des kaltgepreßten, und dementsprechend der Brechungsindex. Das spez. Gewicht und die Geschwindigkeit des Eintrocknens sind etwas größer, die Zähigkeit geringer als bei Leinöl.

Die Sauerstoffaufnahme einer Probe betrug nach dem Wegerschen Plattenverfahren nach ca. 96 Stunden 29,9%[4]).

Beim Erhitzen erfolgt, ähnlich wie bei Holzöl, Gerinnung, und zwar bei 300° in ca. 6 Stunden, bei 250° in ca. 35 Stunden.

Die Fettsäuren aus dem extrahierten Öle sind flüssig mit festen Krystallausscheidungen, hellgelb gefärbt. Die Hauptmenge des festen Anteiles schmilzt bei 25°, sehr wenig erst bei 28°[3]).

Ein Öl enthielt 3,01% petrolätherunlösliche Oxysäuren[4]); es gab 47,7% Hexabromide vom Schmelzp. 177—178°. Das gleiche Muster zeigte die Säurezahl 34,3 und enthielt 0,21% Unverseifbares[4]).

	Spez. Gewicht bei 15°	$[\alpha]_D$	Brechungsindex bei 15°	Spez. Zäh. Wasser = 1	Hehner-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)
Öl (kaltgepreßt)[3])	0,9357	—	1,4843	24,28	—	—	—	—	—
Öl (extrahiert)[3])	0,9360 bis 0,9388	0,4°	1,4835	20,72	95,7[2])	1,0 bis 0,5	0,2 bis 0,3	191	198 bis 204
Fettsäuren[3])....	—	—	—	—	—	—	—	201,6[4])	211,4[4])

Stillingiaöl (Bd. III, S. 18).

Das Öl enthält Linolensäure bzw. eine andere dreifach-ungesättigte Fettsäure, da die Fettsäuren eines Musters 25,78% ätherunlösliche, bei 171,1° schmelzende Bromide geben[5]).

Es nimmt bei der Livacheschen Probe in 2 Tagen 8,72%, in 8 Tagen 12,45% Sauerstoff auf.

Im 200 mm-Rohr eines Laurentschen Polarimeters dreht es —6° 45′, entsprechend —29,9° Saccharometergraden.

---

1) Fendler u. Kuhn, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **15**, 426 [1905].
2) Rideal u. Acland, Analyst **38**, 259 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 387.
3) Holde u. Meyerheim, Chem.-Ztg. **36**, 1075 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 817; s. auch Tropenpflanzer **16**, Nr. 5 [1912].
4) Mühle u. Hämmelmann, Farbenztg. **18**, 2175 [1913); Chem. Centralbl. **1913**, II, 587.
5) Lewkowitsch, Analyst **1904**, 112.

Sandbeerenöl (Bd. III, S. 20).

Die Samen von Arbutus unedo enthalten 39% Öl. Die Fettsäuren bestehen aus Palmitin-, Öl-, Linol- und einer Isolinolsäure, und zwar sollen neben 3,4% Ölsäure 53,75% Linol- und 24,33% „Isolinolsäure" enthalten sein[1]).

Nußöl (Bd. III, S. 22).

Bildung in der Pflanze: Der Fettgehalt von Kernen der Juglans nigra stieg von Ende Juli bis Anfang September von ca. 8% auf ca. 57%, während die wasserlöslichen Teile des Alkohol-Ätherextrakts, der Gehalt an Phosphatiden und an Kaliumoxyd entsprechend zurückgingen. Während der Entwicklungsperiode ist das Fett nicht konstant zusammengesetzt. Vor Mitte August wird es beim Lagern an der Luft wachsartig, später bleibt es flüssig[2]).

Die kritische Lösungstemperatur für die gleiche Gewichtsmenge Anilin-Äthylalkohol (1 : 4) = 29,6—33,1°[3]).

Aus dem Fette der Nüsse des Bastards Juglans nigra × Juglans cinerea wurden durch Extraktion mit Petroläther 50% Öl erhalten. Dieses enthält als Hauptbestandteil (70%) Glyceride der Linolsäure, ferner der Stearin-, Öl- und Linolensäure; lösliche und flüchtige Säuren finden sich nur in Spuren. Die kritische Lösungstemperatur in abs. Alkohol ist 78,5°; der Brechungsindex n_D^{22} = 1,4765. Die Konstanten stimmen mit denen des gewöhnlichen Nußöles überein[4]).

Nigeröl (Bd. III, S. 25).

Die Nigersamen enthalten 40—45% Öl. Das Rohöl gibt 94% gelblichweiße, das gebleichte Öl 92% hellbraune Fettsäuren.

Eine Ölprobe zeigte bei 15° den Brechungsindex 1,4768; die übrigen Konstanten wurden bestätigt[5])[6]).

Fettsäuren von Rohfett[5]):

Refraktion n_D^{40}	Butterrefraktometer-Skalenteile	Schmelzpunkt	Jodzahl
1,4605	51,6	28,2°	113,87

Das Öl trocknet auch bei 100° nur sehr langsam[5]). Es enthält keine Linolensäure, da die Hexabromidreaktion ausbleibt[6]). Die Reaktionen von Baudouin, Soltsien, Halphen und Becchi fallen negativ aus. Mit Segerschem Reagens tritt eine blaugrüne Färbung auf[6]).

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Öl eine heftige Reaktion: erst blutrot, dann olivengrün, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) eine schmutziggrüne Färbung.

Mit Resorcin und Salpetersäure (Belliersche Reaktion) färbt sich rohes Öl rotbraun (nach dem Absetzen ist das Öl rotbraun, die Säure blutrot); gebleichtes Öl wird orange (nach dem Absetzen ist das Öl gelb, die Säure blutrot).

Mit Salpetersäure (1 : 4) und ätherischer Wasserstoffsuperoxydlösung wird das Rohöl graugrün, nach dem Absetzen ist das Öl schmutziggrau, die Säure farblos; gebleichtes Öl reagiert damit nicht[5]).

---

1) Sani, Chem. Centralbl. **1906**, I, 373.
2) Mc. Clenahan, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 480; Chem. Centralbl. **1913**, I, 2047.
3) Duperthuis, Mitt. üb. Lebensmittelunters. u. Hyg. **2**, 65 [1911].
4) Fouchet, Bull. d. Sc. Pharmacol. **18**, 529; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1321.
5) Utz, Chem. Revue **18**, 106 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1660.
6) Vluafart, Annales des Falsifications **4**, 330 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 632.

Koloquintensamenöl (Bd. III, S. 27).

Die Konstanten eines Öles aus Beludschistan-Saat (die 17,8% Öl enthält) weichen von den früher angegebenen ab[1]):

Verseifungszahl	Jodzahl	Fettsäuren und Unverseifbares Gehalt	Fettsäuren und Unverseifbares Erstarrungspunkt
202,9	129,3	92,2 %	29°

Mohnöl (Bd. III, S. 29).

Das Öl kann nur äußerst geringe Mengen von Linolensäure enthalten, da es keine ätherunlöslichen Bromide gibt. Die Bromprobe dient auch zum Nachweis von Zusätzen, wie Walnußöl.

Die kritische Lösungstemperatur in gleicher Gewichtsmenge Anilin-Äthylalkohol (1 : 4) = 12,1°[2]). Mit Sergerschem Reagens färbt sich die ätherische Lösung des Öles blaugrün[3]).

Schöllkrautöl (Bd. III, S. 31).

Die in Bd. III, S. 31, angegebenen Kennzahlen beziehen sich nicht auf das Öl, sondern auf die unlöslichen Fettsäuren desselben.

Die Fettsäuren enthalten außer Linolsäure natürlich auch andere, darunter gesättigte Säuren.

Meliaöl.[4])

Vorkommen: In den Samen von Melia Azedarach L. zu 39,4% (auf die Früchte bezogen 4,6%). Nicht zu verwechseln mit dem Öl von Melia Azadirachta L., dem Margosaöl.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl zeigt bei Zimmertemperatur Ausscheidungen, die selbst nach wiederholtem Filtrieren wieder auftreten. Vielleicht rühren dieselben von beigemengten harzähnlichen Stoffen her.

Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Butterrefraktometer-Grade	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,9235	— 3°[5])	— 12°[5])	65,1 bei 40°	191,5	0,77	135,6

Die Fettsäuren schmelzen bei 22° und erstarren bei 19°.

Bilsenkrautsamenöl (Bd. III, S. 33).

Die Samen enthalten bis 35% Öl.

Die grüne Farbe des Öles schlägt bei der Verseifung in Rot um. Die Alkaloide des Samens gehen weder beim Extrahieren noch beim Pressen in das Öl über.

Das Öl zeigt keine charakteristische Farbenreaktion. Die Angaben über einzelne chemische Konstanten, namentlich über die Verseifungszahl, schwanken außerordentlich. Ein aus reinem Samen durch Ätherextraktion dargestelltes Öl zeigte folgende Werte[6]):

Refraktion bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl
1,4788	233,35	131,33

[1]) Hooper, Annual. Report, Indian Museum 1907—1908, S. 13.
[2]) Duperthuis, Mitt. üb. Lebensmitteluntera. u. Hyg. **2**, 65 [1911].
[3]) Utz, Chem. Revue **19**, 130 [1912].
[4]) Fendler, Apoth.-Ztg. **1904**, 55.
[5]) Nach anderer Angabe: — 0,3° bzw. — 18°. Hefter, Technologie II, 892.
[6]) Utz, Chem. Revue **20**, 5 [1913].

Nach älteren Angaben besteht das Öl aus Glyceriden der Palmitin-, Öl- und Linol- und Linolensäure. Es müssen jedoch auch Fettsäuren von niedrigerem Mol.-Gewicht als dem der Palmitinsäure enthalten sein.

Mit Sergerschem Reagens färbt sich die Lösung des Öles braun, das Reagens ist nach dem Absitzen hellbraun[1]).

Paprikaöl (Bd. III, S. 33).

Die unter anderen angegebenen Kennzahlen: Verseifungszahl 270 und Jodzahl der Fettsäuren 66 sind zu streichen.

Tabaksamenöl (Bd. III, S. 34).

Das Öl addiert bei der Livacheschen Probe in 2 Tagen 5%, in 3 Tagen 5,6%, in 14 Tagen 6,84% Sauerstoff.

1 Teil löst sich in 31 Teilen abs. Alkohol.

Die Fettsäuren enthalten 32% Palmitin-, 25% Öl- und 15% Linolsäure. Stearinsäure ist nur in geringer Menge vorhanden[2]).

Daturaöl (Bd. III, S. 34).

Darstellung: Extrahieren mit Benzol und Abdestillieren des Lösungsmittels im Kohlendioxydstrom.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Zusammensetzung des Fettes ist ungefähr die folgende[3]):

10 % Palmitinsäure,
2,5% Daturinsäure,
62 % Ölsäure,
15 % Linolsäure,
9,6% Glycerin,
1 % Phytosterin.

Die Linolsäure des Öles gibt bei der Oxydation zwei Sativinsäuren, α-Säure (Schmelp. 162—163°) und β-Säure (Schmelzp. 173°). Wahrscheinlich sind beide Verbindungen stereoisomer und die leichter lösliche α-Säure die Cis-Form.

Die Daturinsäure ist mit dem synthetischen Produkt, nach Krafft dargestellt, identisch.

Öl von Datura metel.[4])

Das Öl von Datura metel ist vom gewöhnlichen Stechapfel- oder Daturaöl einigermaßen verschieden.

Es ist in den Samen zu 15,27% enthalten. Das Öl ist blaßgelb; es zeigt einen charakteristischen Geruch und unangenehmen Geschmack und gibt weder die Baudouinsche noch die Halphensche Reaktion.

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisations-Zahl	Maumené-Probe
Öl	0,9225	12—15°	198,4	116,2	—	74,8°
Fettsäuren	—	22,3°	196	—	195,1	—

[1]) Utz, Chem. Revue **19**, 130 [1912].
Ältere Literatur s. auch: Brandis, Archiv d. Pharmazie **224**, 831 [1886], Schwanert, Archiv d. Pharmazie **232**, 131 [1894].
[2]) Ampola u. Scurti, Gaz. Chim. Ital. **34**, 315 [1904].
[3]) Hans Meyer u. Beer, Monatshefte **33**, 311 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 362.
[4]) Suzzi, I semi oleosi e gli oli. Mailand 1906.

Essangöl (Bd. III, S. 37).

(Nsa-sana-Öl.)

Das Öl gibt 95,2% unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares. Die Fettsäuren schmelzen bei 35,7° [1]).

Spez. Gewicht bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9320	191,6	147,7

Andere Angaben über das Öl von Ricinodendron africanum weichen vollständig ab [2]). Nach diesen wäre die Jodzahl des Öles 87,6. Die Fettsäuren sollen bei 43° schmelzen und zu 30% gesättigt sein.

Mankettinußöl.

Vorkommen: In den Samen von Ricinodendron Rautanenii Schinz (Euphorbiaceae; Heimat Südafrika). Die Kerne geben 51,5% Öl, auf den ganzen Samen berechnet 32,3%, auf die ganze Frucht 5,15%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelb, ziemlich zähflüssig, von angenehmem Nußgeruch und mildem Geschmack. Es gehört zu den stark trocknenden Ölen und steht ungefähr dem Mohnöl am nächsten. Die untersuchte Probe enthielt 0,5% freie Fettsäuren und 0,85% Unverseifbares. Das Öl gab 10,6% Glycerin und 94,8% Fettsäuren. Diese sind hellgelb gefärbt, fest und zeigen das mittlere Mol.-Gewicht 285,6 [3]).

	Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl [3])	0,9286	1,4805 bei 15°	—	−8/−10°	194,8	1,24	0,56	134,8	—
Fettsäuren [3])	—	1,4694 bei 50°	41°	35—36°	—	—	—	137,6	196,5

Die Acetylzahl einer Probe von Fettsäuren war 18,4 [4]). Das Rohöl scheidet ein halbfestes Fett aus, dessen wichtigste Konstanten folgende sind [4]):

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
33°	195,2	90.3

Eschensamenöl. [5])

Vorkommen: In dem Eschensamen, von Fraxinus, Oleaceae, zu 9,7%.

Darstellung: Extraktion mit Petroläther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braungelb, ziemlich dickflüssig, von eigenartigem, teeähnlichem Geruch. Wasserdampf treibt eine geringe Menge ätherisches Öl aus.

Eine Probe enthielt 1,71% freie Fettsäuren (als Ölsäure berechnet), 5,52% Unverseifbares (Phytosterin) und nur 85,1% unlösliche Fettsäuren; davon waren 81,8% nicht mit Wasserdampf flüchtig.

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **1907**, 369.

[2]) Hébert, Bull. Soc. Chim. 4, 9662 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 477.

[3]) Grimme, Chem. Revue **20**, 1 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 635.

[4]) Thoms, Arb. a. d. Pharmaz. Inst. d. Univ. Berlin **9**, 225 [1913] Chem. Centralbl. **1913**, I, 1823.

[5]) Bach, Chem.-Ztg. **35**, 478 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1864.

Das Öl gibt nicht die Elaidinreaktion.
Es trocknet angeblich schwach und steht dem Sojabohnen- und Sonnenblumenöl nahe.

	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
Öl	0,9181	—	Trübung bei 27°	168,5 [1])	1,68	129,5
Fettsäuren	—	36,8°	28,6°	181,7	—	125,8

Zaunrübenöl.[2])

Vorkommen: In den Samen von Bryonia dioica, zu 23,6% bezogen auf ursprüngliche (ungeschälte) Samen, bzw. 27,55% bezogen auf Trockensubstanz.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist rötlichgelb, dickflüssig; es gibt 95,63% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 278,8. Die Fettsäuren sind trübe, dickflüssig; sie enthalten keine dreifach ungesättigten Säuren. Beim Schütteln mit Belliers Reagens gibt das Öl eine blauviolette Färbung.

Die Probe enthielt 0,9% freie Ölsäure.

	Refraktion bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
Öl	67,2	193,0	0,66	0,30	135,09
Fettsäuren	52,5	201,4	—	—	141,87

Öl von Croton elliotianus.

In den Samen von Croton elliotianus, aus welchen es durch Extraktion gewonnen wird[3]).

Das Öl enthält 94% unlösliche Fettsäuren und Unverseifbares, die bei 13,7° erstarren.

Es unterscheidet sich durch die Kennzahlen wesentlich vom gewöhnlichen Crotonöl aus Croton Tiglium L.

Die untersuchte Probe enthielt ca. 2% freie Fettsäuren.

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9266	201,5	138,5

Handalsamenöl.[4])

Vorkommen: In den aus dem Sudan stammenden Handalsamen zu 19,7%.

Darstellung: Extraktion.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist heller als Leinöl. Es enthält 0,81% Unverseifbares, gibt 94,5% Fettsäuren, von denen 12,37% fest und 78,17% flüssig sein sollen[4]). Dreifach-ungesättigte Säuren wurden nicht gefunden, dagegen 3,96% Oxysäuren. Ob dieselben schon im ursprünglichen Öl enthalten waren, ist fraglich.

Das Öl trocknet bei Zimmertemperatur in 132 Stunden; es dürfte am nächsten mit dem Mohnöl, vielleicht auch mit dem Sojaöl verwandt sein.

---

[1]) Die Verseifungszahl des Öles ist zu niedrig.
[2]) Diedrichs, Chem. Revue **19**, 238 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1668.
[3]) Bull. Imp. Inst. **1907**, 237.
[4]) Niegemann, Farbenztg. **17**, 346 [1911]; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 153.

Die untersuchte Probe zeigte die Säurezahl 3,3.

	Spez. Gewicht	Brechungsindex bei 60°	Verseifungszahl	Jodzahl (Hübl)	Neutralisationszahl	Mittleres Mol.-Gewicht
Öl	0,923 bei 15°	—	183,8	129,3	—	—
Fettsäuren..	0,9153 bei 18°	1,45 484	—	—	216,8 [1])	258,8

Kayaöl.[2])

Vorkommen: In den Samenkernen von Torreya nucifera S. u. Z., Taxaceae (Heimat Japan) zu etwa 51% (ca. 35% des Samens).

Darstellung: Durch Dämpfen und Pressen der zerkleinerten Samen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das kaltgepreßte Öl ist hellgelb, zeigt nur schwachen Geruch und milden Geschmack. Es gibt keine Elaidinreaktion. In dünner Schicht auf 100° erhitzt, trocknet es in 3 Stunden zu einem elastischen Film. Mit Sikkativen, Manganborat oder Resinat, präpariertes Öl trocknet bei Zimmertemperatur binnen 24 Stunden vollständig ein.

Das Öl enthält 95,7% unlösliche Fettsäuren und Unverseifbares vom mittleren Mol.-Gewicht 291, die bei Zimmertemperatur ein wenig bei 25° schmelzende Krystalle abscheiden. Das Öl enthält Linolsäure. Die Ölproben zeigten Säurezahlen von 1,5—4,2.

	Spez. Gewicht	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl (kalt gepreßt)	0,9238 bei 15°	1,477	188,3	0,93	142,2	—
Fettsäuren	0,8509 bei 98°	—	—	—	149,5	192,8

Inukayaöl.[3])

(Bébéöl.)

Vorkommen: In den Samen des Jnukayabaumes, Cephalotaxus drupacea S. u. Z., Taxaceae, zu 45% (in den Kernen der Samen 67%).

Darstellung: Dämpfen und Pressen der gepulverten Samen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist hellgelb, von schwach harzigem Geruch; es erstarrt noch nicht bei —15°. Es trocknet weniger rasch als Kayaöl, dem es sonst in vielem gleicht.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9250	1,476	188,5	130,3

Öl von Sorindeia oleosa.[4])

Vorkommen: In den Samen von Sorindeia oleosa (Heimat Sudan) zu etwa 25% (auf die frische Frucht bezogen).

Darstellung: Durch Extraktion der zerkleinerten Kerne mit Benzin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braungefärbtes, bei Zimmertemperatur festes Fett, das 91,75% feste, gelbgefärbte Fettsäuren gibt, die bei 39—40° schmelzen. Von denselben entfallen angeblich 24% auf ungesättigte, flüssige Säuren, 76% auf gesättigte Säuren vom Schmelzp. 44—45°. Diese Angaben sind mit der hohen Jodzahl nicht in Einklang zu bringen.

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
16—17°	185	7,92	132

[1]) Im Verhältnis zur Verseifungszahl des Öles zu hoch.
[2]) Tsujimoto, Journ. Coll. Engin. Tokyo **1908**, 83.
[3]) Tsujimoto, Journ. Coll. Engin. Tokyo **1908**, 85.
[4]) Hébert, Mat. grasses **5**, 2814 [1912]; Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 452 [1913].

Trocknende Tierfette.

Eisbärenfett.[1])

(Von Ursus mar imus.)

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9256	187,9	147,0

Klapperschlangenfett.[2])

(Von Crotalus Durissus.)

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9217	210,9	105,58

Halbtrocknende Öle.

Cruciferenöle.

(Rübölgruppe.)

Leindotteröl, Gartenkressenöl, Brunnenkressenöl, Winterkressenöl, Hederichöl, Schwarzsenföl, Weißsenföl, Indisches (Sarepta-) Senföl, Ackersenföl, chinesisches Senföl, Öl des schlitzblätterigen Senfes, Raukenöl, Kohlsaatöl, Rapsöl, Rübsenöl, Ravisonöl, Rettichöl, Schwarzrettichöl, Radieschenöl, Ölrettich-Samenöl, Meerkohlöl, Löffelkrautöl, Färberwaidöl, Goldlacksamenöl.

Leindotteröl[3]) (Bd. III, S. 38).

Aus den Samen von Camelina sativa, Crantz wurden durch Extraktion mit Äther 30% Öl erhalten.

Dasselbe enthält 1,16% Unverseifbares, gibt 9,43% Glycerin und 94,12% Fettsäuren von schmalzartiger Konsistenz.

Die Probe enthielt 6,64% freie Säuren (als Ölsäure berechnet). Neu bestimmt wurden die Brechungsindices des Öles bei 20°: 1,4761; der Fettsäure bei 25°: 1,4680.

Gartenkressenöl[3]) (Bd. III, S. 39).

Das hellbraun gefärbte Öl enthält 1,23% Unverseifbares von butterartiger Konsistenz, 9,37% Glycerin und 94,08% Fettsäuren. Eine Probe enthielt 4,18% freie Säuren (als Ölsäure berechnet). Der Brechungsindex des Öles bei 20° ist 1,4718, der der Fettsäuren bei 25° ist 1,4659.

Brunnenkressenöl.[3])

Vorkommen: In den Samen von Nasturtium officinale L. zu 24%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünstichig-dunkelbraun, enthält 1,11% Unverseifbares, gibt 9,22% Glycerin und 94,28% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 322,7. Die Konsistenz derselben ist butterartig.

---

[1]) Bull, s. Lewkowitsch, Technology 4 ed. **2** 545.
[2]) Kebler u. Pancoast, s. Lewkowitsch, Technology II, 545.
[3]) Grimme, Chem. Revue **19**, 102 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1785.

Eine Probe enthielt 1,11% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9205	−5−6°	—	1,4704 bei 20°	170,9	98,6	—
Fettsäuren.	—	21—22°	24—25°	1,4621 bei 25°	—	102,5	174,0

Winterkressenöl.[1]

Vorkommen: In den Samen von Barbarea praecox R. Br. zu 20,3%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraun gefärbt, halbtrocknend, enthält 0,98% Unverseifbares, gibt 9,20% Glycerin und 94,42% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 296,5, die hellbraun gefärbt und butterartig sind. Eine Probe enthielt 5,85% freie Säuren (als Ölsäure berechnet).

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9214	−5/−7°	—	1,4750 bei 20°	180,0	137,3	—
Fettsäuren.	—	21—22°	23—24°	1,4666 bei 25°	—	139,2	189,4

Hederichöl[1]) (Bd. III, S. 40).

Aus dem Hederichsamen werden durch Extraktion 21,5% Öl erhalten. Das Öl ist dunkelgrün gefärbt; es enthält 1,30% Unverseifbares, gibt 8,74% Glycerin und 94,33% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 312,8. Diese bilden eine dunkelbraune Flüssigkeit mit krystallinischen Abscheidungen. Eine Probe enthielt 8,5% freie Fettsäuren.

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9186	−12/−14°	—	1,4722 bei 20°	176,0	105,0	—
Fettsäuren.	—	11—12°	14—16°	1,4658 bei 25°	—	109,1	179,5

Senföle.[2])

Bei der Bellierschen Probe wird das Öl violett, die Säure rotorange; bei der Elaidinreaktion das Öl braun mit violettem Schein, die Säure bleibt farblos.

Nach der Blarezschen Probe enthält Senföl Arachinsäure.

Schwarzsenföl[3]) (Bd. III, S. 40).

Zu 28,3% in den Samen von Brassica nigra Koch. Das extrahierte Öl enthält 1,388% ätherisches Öl (im Samen 0,995%). Das Öl enthält 1,18% Unverseifbares und gibt 9,32% Glycerin und 94,16% Fettsäuren.

---

[1]) Grimme, Chem. Revue **19**, 102 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1785.
[2]) Farcy, Annales des Falsifications 5, 528 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 186.
[3]) Grimme, Pharmaz. Ztg. **57**, 520; Chem. Centralbl. **1912**, II, 613.

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Neutralisationszahl	Mittleres Mol.-Gewicht
9—10°	6—8°	176,7	317,8

Weißsenföl (Bd. III, S. 41).

Zu 28,1% in den Samen von Sinapis alba L.

Das Extraktionsgut enthält 1,150% ätherisches Öl (auf Samen bezogen 0,827%). Eine Probe enthielt 0,98% Unverseifbares, 9,57% Glycerin und 94,23% Fettsäuren.

Die Fettsäuren enthalten ein wenig Linolsäure (1,5% ätherunlösliche Bromide)[1]) und Arachinsäure (1,1%)[2]), sowie Spuren fester Säuren.

Fettsäuren[3]).

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 20°	Mittleres Mol.-Gewicht
12—13°	9—10°	1,4630	310,3

Indisches (Sarepta-)Senföl (Bd. III, S. 42).

Zu 33,3% in den Samen von Br. juncea Hooker fil. und Thomson.

Das extrahierte Öl enthält 1,705% ätherisches Öl (im Samen 1,137%).

Eine Probe enthielt 1,04% Unverseifbares, 9,37% Glycerin, 94,27% Fettsäuren. Das Öl erstarrt bei —11 bis —12°.

Die Fettsäuren sind butterartig, gelb gefärbt, ihr mittleres Mol.-Gewicht ist 315,8. Aus denselben konnten isoliert werden[4]):

Gesättigte Fettsäuren und Erucasäure 5,65%
Säuren der Ölsäurereihe 78%
„ „ Linolsäurereihe . . . . 9,5 %
„ „ Linolensäurereihe . . . . 6,5 %

Die chemischen Kennzahlen der Fettsäuren sind von denen der Samenöle anderer Varietäten kaum verschieden. Neu bestimmt wurden:

Brechungsindex bei 20°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl
1,4627	17—18°	13—15°	177,7	109,3

Zum Nachweis des Öles ist die Probe von Tortelli und Fortini geeignet[3]).

Ackersenföl.[3])

Zu 26,7% in den Samen von Sinapis arvensis L. Das extrahierte Öl enthält 1,308% ätherisches Öl (im Samen sind 0,959%) und 1,12% Unverseifbares. Das Öl ist grünbraun, die Fettsäuren tiefgelb gefärbt. Bei Zimmertemperatur scheiden sie ein wenig Krystalle aus.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9228	—	−13/−15°	1,4738	179,4	102,6	—
Fettsäuren.	—	6—8°	4—5°	1,4625	—	106,6	179,8

[1]) Hehner u. Mitchell, nach Lewkowitsch, Technology 4, ed. II, 216.
[2]) Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 1009.
[3]) Grimme, Pharmaz. Ztg. 57, 520; Chem. Centralbl. 1912, II, 613.
[4]) Farcy, Annales des Falsifications 6, 282 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, II, 291.

Chinesisches Senföl.[1])

Zu 30,4% in den Samen von Sinapis chinensis L.

Das extrahierte Öl enthält 2,022% ätherisches Öl (im Samen 1,407%) und 0,96% Unverseifbares.

Es ist dunkelbraun, wenig trocknend. Die Fettsäuren sind butterartig, braun gefärbt; ihr mittleres Mol.-Gewicht ist 308,6.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9230	—	−14°	1,4736	177,3	103,3	—
Fettsäuren	—	17—18°	14—15°	1,4648	—	106,7	182,0

Öl aus dem Samen des schlitzblättrigen Senfes.[1])

Zu 27,6% in den Samen von Sinapis dissecta L.

Das Extraktionsgut enthält 1,150% ätherisches Öl (im Samen 0,833%). Es ist ein braunes, wenig trocknendes Öl mit 0,96% Unverseifbarem und gibt braune flüssige Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 309,1.

Die Konstanten stimmen fast vollkommen mit denen der übrigen Senföle überein.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9221	—	−13—14°	1,4725	178,2	105,6	—
Fettsäuren	—	9—10°	5—8°	1,4645	—	109,0	181,7

Raukenöl.[1])

Zu 32,2% in den Samen von Eruca sativa Lmk.

Es enthält 1,586% ätherisches Öl (1,075% im Samen) und 1,07% Unverseifbares. Die Fettsäuren scheiden bei Zimmertemperatur ein wenig Krystalle aus.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9198	—	−8—10°	1,4723	174,4	101,8	—
Fettsäuren	—	12—13°	+8—10°	1,4643	—	103,6	180,1

Rüböl (Bd. III, S. 43).

a) Kohlsaatöle.[1])

Die Varietäten der Gattung Brassica oleracea (Kohl) enthalten in den Samen fettes und ätherisches Öl in folgenden Mengen:

1. Samen des rötlichen Blattkohles, Brassica oleracea acephale vulgaris D. C.: 33,7% Öl, darin 0,119% ätherisches Senföl (auf naturellen Samen bezogen 0,079%).
2. Samen des Grünkohles, Br. ol. acephale quercifolia D. C.: 35,7% Öl, darin 0,079% ätherisches Öl (auf naturellen Samen bezogen 0,051%).
3. Samen des Braunkohles, Br. ol. acephala crispa D. C.: 34,4% Öl, darin 0,159% Öl (im Samen 0,103%).
4. Samen des Rosenkohles, Br. ol. gemmifera D. C.: 27,4% Öl, enthaltend 0,198% ätherisches Öl (im Samen 0,144%).
5. Samen des Wirsing, Br. ol. sabauda L.: 27,9% Öl, enthaltend 0,178% ätherisches Öl (im Samen 0,129%).

---

[1]) Grimme, Pharmaz. Ztg. **57**, 520; Chem. Centralbl. **1912**, II, 613.

6. Samen des Weißkohles, Br. ol. capitata alba L.: 27,8% Öl mit 0,357% ätherischem Öl (im Samen 0,258%).

7. Samen des Rotkohles, Br. ol. capitata rubra: 27,4% Öl mit 0,357% ätherischem Öl (im Samen 0,259%).

8. Samen des Oberkohlrabi, Br. ol. gongyloides L.: 26,6% Öl mit 0,198% ätherischem Öl (im Samen 0,142%).

9. Samen des Blumenkohles, Br. ol. botrytis L.: 34,2% Öl mit 0,159% ätherischem Öl (im Samen 0,104%).

10. Samen des Spargelkohles, Br. ol. asparagoides D. C.: 33,15% Öl mit 0,178% ätherischem Öl (im Samen 0,119%).

Die Öle ähneln einander weitgehend. Alle sind flüssig ohne Ausscheidungen, wenig trocknend. Rotkohlöl ist dunkelgrün gefärbt, Rosenkohl-, Wirsing-, Oberkohlrabi- und Blumenkohlöl grünbraun, die übrigen braun. Die Fettsäuren sind flüssig, doch geben die der Öle vom rötlichen Blattkohl, von Rosen-, Weiß- und Spargelkohl geringe krystallinische Abscheidungen. Sie enthalten 0,72—1,42% Unverseifbares und geben 9,34—9,85% Glycerin und 93,9 bis 94,5% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 307—318; 0,55—2,77% Fettsäuren (als Ölsäure berechnet) sind in freier Form enthalten. Die Grenzwerte der Kennzahlen sind:

	Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öle	0,9198 bis 0,9226	1,4723 bis 1,4739	—4—9°	—	174,4 bis 180,3	93,6 bis 101,9	—
Fettsäuren	—	1,4634 bis 1,4651	6—19°	11—21°	—	98,0 bis 107,1	177,0 bis 181,8

Die kritische Lösungstemperatur für die gleiche Gewichtsmenge Anilin-Äthylalkohol (1 : 4) ist 42,3° [1]).

b) Rapsöle. [2])

Sommerrapsöl: In den Samen von Brassica Napus oleifera annua, Metzger zu 37,5%, davon 0,156% ätherisches Öl (im Samen 0,097%).

Winterrapsöl: In den Samen von Br. Nap. oleifera hiemalis Doell. zu 40,7%, davon 0,119% ätherisches Öl (im Samen 0,071%).

Öl des weißblühenden Rapses: In den Samen von Br. Nap. oleifera florealba L. zu 43,3%, davon 0,099% ätherisches Öl (im Samen 0,056%).

Erdkohlrabisamenöl: Von Br. Nap. rapifera, Metzger zu 37,1%, davon 0,099% ätherisches Öl (im Samen 0,062%).

Wruckenöl: In den Samen der Varietät von Br. Nap. rapifera, Metzger, die als Futterrübe gebaut wird, zu 42,1%; davon 0,02% ätherisches Öl.

Die Öle gleichen sich einander fast in allen Eigenschaften. Sie enthalten 0,83—1,12% Unverseifbares, geben 9,36—9,84% Glycerin, 94,14—94,80% Fettsäuren (mittleres Mol.-Gewicht 310—320), 0,5—3,4% als freie Fettsäuren. Die Fettsäuren von Sommerrapsöl und Erdkohlrabiöl sind flüssig, die von Winterraps und weißblühendem Raps butterartig, die des Wruckenöles scheiden bei Zimmertemperatur viel Krystalle aus. Die Grenzwerte der Kennzahlen sind:

	Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öle	0,9172 bis 0,9210	1,4710 bis 1,4726	—5—12°	—	171,3 bis 180,1	95,3 bis 104,6	—
Fettsäuren	—	1,4625 bis 1,4647	6—15°	8—19°	—	100,9 bis 106,5	175,4 bis 181,3

[1]) Duperthuis, Mitteil. üb. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2, 65 [1911].

[2]) Grimme, Pharm. Zentralhalle 53, 733 [1912]; Chem. Centralbl. 1912, II, 615.

c) Rübsenöle.[1])

Sommerrübenöl: In den Samen von Brassica rapa oleifera annua, Koch zu 28,9%, davon 0,119% ätherisches Öl (auf naturellen Samen bezogen 0,085%); braun gefärbt.

Winterrübenöl: In den Samen von Br. rapa oleifera hiemalis, Martens zu 41,6%, davon 0,159% ätherisches Öl (im Samen 0,093%); grünbraun gefärbt.

Öl aus dem Samen der weißen Speiserübe: Br. rapa rapifera, Metzger; 34,1%, davon 0,252% ätherisches Öl (im Samen 0,116%); grüngelb.

Öl aus dem Samen der Teltower Rübe: Br. rapa teltoviensis, Alefeld; 33,6%, davon 0,198% ätherisches Öl (im Samen 0,132%); grünbraun.

Die Öle gleichen sich in den Eigenschaften und Kennzahlen; sie sind die gleichen wie die der Öle der Varietäten von Brassica oleracea.

Rohe Rüböle geben durchschnittlich 6,34% Hexabromide[2]).

Ravisonöl.

Vorkommen: In den Samen einer wilden Art von Brassica campestris (Black Sea rape seed) zu 33—40%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ravisonöl unterscheidet sich von Rüböl durch die höhere Jodzahl; es trocknet dementsprechend besser, die Viscosität ist um 6—13% geringer als die raffinierten Rüböles[3]).

Das Öl soll wie Rüböl Arachinsäure enthalten. Eine Probe enthielt ca. 0,8% einer bei 70,4° schmelzenden Säure.

Verschiedene Proben enthielten 1,4—1,8% Unverseifbares und zeigten Säurezahlen von 4,8—12.

Konstanten.

Spez. Gewicht	Erstarrungs-punkt	Butter-refraktometer	Maumené-Probe	Verseifungs-zahl	Jodzahl	Innere Jodzahl
0,9146 bis 0,9204[3]) bei 15,5°	−8°	74 bei 20° 71,5 bei 25°	66—76°[4])	172,9 bis 179,5[4])[3])	108,9 bis 121,7[4])	—
0,8802[4]) bei 100°	—	—	—	—	126,1[4])	124,2[5])

Rettichöle[6]) (Bd. III, S. 45).

Rettichöl: In den Samen von Raphanus sativus albus L. zu 37,5%, davon 0,263% ätherisches Öl (im Samen 0,164%).

Schwarzrettichöl: In den Samen von R. sat. D. C. zu 39,0%; davon 0,179% ätherisches Öl (im Samen 0,108%).

Radieschenöl: In den Samen von R. sat. radiola D. C. zu 34,7%; davon 0,159% ätherisches Öl (im Samen 0,106%).

Ölrettichsamenöl: In den Samen von R. sat. oleiferus Reichenb. zu 33%; davon 0,199% ätherisches Öl (im Samen 0,133%).

Die Öle enthalten 0,9—1% Unverseifbares, geben 9,8—9,9% Glycerin, ca. 94% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 302,6—307,6, die flüssig sind, und mit Ausnahme des Radieschenöles bei Zimmertemperatur krystallinische Ausscheidungen geben.

Die Kennzahlen stimmen in noch engeren Grenzen überein, als sonst die der Öle verschiedener Varietäten; sie sind von den Konstanten der Raps- und Rübsenöle nicht zu unterscheiden.

---

[1]) Grimme, Pharm. Zentralhalle **53**, 733 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 615.
[2]) Eibner u. Muggenthaler, Chem. Rev. **20**, 34 [1913].
[3]) Lewkowitsch, Technology and Analysis of oils, fats and waxes. 4. Aufl. **2**, 195.
[4]) Archbutt u. Deeley, Lubricants and Lubrication. S. 106.
[5]) Tortelli u. Ruggeri. [Der Grenzwert für die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren muß natürlich höher liegen].
[6]) Grimme, Pharm. Zentralhalle **53**, 733 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 614.

Meerkohlöl.[1])

Vorkommen: In den Samen der Schoten von Crambe maritima L. zu 47% (auf Schoten bezogen 17,6%).

Darstellung: Extraktion der Schoten samt Schalen mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist dunkelbraun gefärbt, es enthält 2,22% Unverseifbares, gibt 9,26% Glycerin und 93,15% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 309,4. Dieselben sind hellbraun, schmierig, sehr viscos. Eine Probe wies 5,08% freie Säuren (auf Ölsäure berechnet) auf.

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9187	−8/10°	—	1,4715 bei 20°	179,5	92,7	—
Fettsäuren	—	16—18°	18—20°	1,4673 bei 25°	—	99,3	181,5

Löffelkrautöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Cochlearia officinalis L. zu 22,5%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraun gefärbt. Enthält 1,05% Unverseifbares, gibt 8,86% Glycerin und 94,52% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 313,6; flüssig, bei Zimmertemperatur Krystalle abscheidend. Eine Probe enthielt 5,44% freie Säure.

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9232	−7/−8°	—	1,4739 bei 20°	173,4	143,3	—
Fettsäuren.	—	15—16°	18—20°	1,4670 bei 25°		139,2[2])	179,1

Färberweidöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Färberwaid, Isatis tinctoria L., zu 31,3%, auf die ganzen Früchte bezogen 10,25%.

Darstellung: Extraktion der gemahlenen Samen samt den Schoten durch Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünschwarz gefärbtes Öl mit viel Ausscheidungen. Enthält 2,86% Unverseifbares, gibt 8,66% Glycerin und 92,81% schmierig-feste Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 294,0. Die Probe enthielt 11,40% freie Säure (als Ölsäure berechnet).

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9251	−5/+3°	—	1,4758 bei 20°	181,2	111,8	—
Fettsäuren.	—	21—22°	24—25°	1,4710 bei 25°	—	121,2	191,0

Goldlacksamenöl.[3])

Vorkommen: In den Samen von Cheiranthus (cheiri?) zu 26,2%.

Darstellung: Extraktion mit Petroläther, Abtreiben des ätherischen Öles (0,027%) mit Wasserdampf.

---

[1]) Grimme, Chem. Centralbl. **1912**, I, 1785.

[2]) Zu niedrig.

[3]) Mathes u. Boltze, Archiv d. Pharmazie **250**, 211 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 39.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl enthält 1,9% Unverseifbares und gibt 95,66% wasserunlösliche Fettsäuren. Diese bestehen aus 5% Linolensäure, 30% Linolsäure und 65% Cheiranthussäure, $C_{18}H_{34}O_2$ (weiße Krystallnadeln, Schmelzp. 30°, Siedepunkt bei 18 mm Druck = 240°, Jodzahl 71,16; optisch inaktiv, in Elaidin- und Dioxystearinsäure überführbar).

Die Angabe, daß das Öl nicht trocknet, steht im Widerspruch mit der hohen Jodzahl und mit dem Verhalten aller übrigen Cruciferenöle.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
0,9240	1,4690	180,8	0,33	1,40	124,53

Gurkenkernöl (Bd. III, S. 48).

Ölproben aus indischer Saat zeigten folgende Kennzahlen[1]):

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,923	195,2	0,52	117,6
0,924	196,9	—	118,5

Die Öle enthielten 94,2—94,6% unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares vom Erstarrungspunkt 35,5°. Eine Probe zeigte die Säurezahl 11,5.

Telfairiaöl (Bd. III, S. 48).

Die Verseifungszahl wurde zu niedrig angegeben. Nach neueren Bestimmungen wurde der Wert zu 195[2]) bis 197,5[3]) gefunden. Eine Ölprobe gab die Acetylzahl 26,9[4]).

Luffaöl (Bd. III, S. 49).

(Schwammkürbiskernöl.)

Die neuere Untersuchung einer Ölprobe von Luffa acutangula ergab von den früheren völlig abweichende Resultate.

Das Öl enthielt 1,09% Unverseifbares und gab nur 82,3% unlösliche Säuren; die Säurezahl wurde zu 93,7 gefunden[5]).

Die Konstanten dieses Öles, besonders Jodzahl und Verseifungszahl, zeigen solche Differenzen gegenüber den bisher angegebenen Werten, daß in dem einen oder in dem anderen Falle eine Verwechslung mit einem anderen Öl stattgefunden haben muß.

	Butterrefraktometer bei 40°	D_{15}^{100}	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	61°	0,9002	—	229,2	13,1	0,83	40,1	—
Fettsäuren	—	—	44,1°	—	—	—	41,9	215

---

[1]) Hooper, Annual Report, Indian Museum 1907—1908, S. 13, nach Lewkowitsch, 4. Aufl., 2, 792.

[2]) Lewkowitsch, Technology, 4. Aufl. 2, 271. Siehe auch Mat. Grasses 5 2889, 2913 [1912].

[3]) Bontoux, zit. nach Lewkowitsch l. c.

[4]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **238**, 48 [1900].

[5]) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.

Ikpansamenöl.[1])

Vorkommen: In den Ikpansamen, die wahrscheinlich von einer Cucurbitacee stammen, zu 40%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das mattgelbe Öl scheidet beim Stehen ein wenig feste Glyceride ab; es enthält 95,9% Fettsäuren und Unverseifbares, die bei 36° erstarren.

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9184	194,0	106,0

Sojabohnenöl (Bd. III, S. 49).

Eine Ölprobe enthielt ca. 96% Gesamtfettsäuren: ca. 15% feste, gesättigte und ca. 80% flüssige, ungesättigte Säuren. Feste Säuren: nur Palmitinsäure; flüssige Säuren: etwa 70% Ölsäure, 24% Linolsäure und 6% Linolensäure[2]).

(Der gefundenen Hexabromidzahl von 7,17[3]) würde jedoch nur ein geringerer Linolensäuregehalt entsprechen.)

Nach einer Angabe[4]) bestünden die gesättigten Säuren aus Stearin- und Palmitinsäure, die ungesättigten Säuren zu 50% aus einem Isomeren der Linolsäure und zu 15% aus Linolsäure und Ölsäure.

Das Öl enthält 0,2—0,7% Unverseifbares. Die unverseifbare Substanz eines Öles bestand aus 55% festen und 45% flüssigen Anteilen[5]). Der feste Teil bestand zu 2,4% aus einem Phytosterin, identisch mit dem Stigmasterin der Calabarbohnen, Schmelzp. 169°, doppelt ungesättigt, und zu ca. 97% aus einem einfach ungesättigten Phytosterin, Schmelzp. 139°. Der flüssige Teil zeigte gleiche Elementarzusammensetzung wie das Phytosterin und den Schmelzp. 139°[5]). Das Öl enthält 0,15% Lecithin[6]).

Neue Konstanten.

Brechungsindex bei 20°[7])	Brechungsindex bei 40°	Molekular-refraktion	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl
1,4750	1,4680	446,7—449	0,45—0,75	0,8—1,1

Brechungsindex der Fettsäuren: $n_D^{27,5} = 1,4655—1,4660$.

Die Jodzahl der meisten Öle liegt über 130; das kaltgepreßte Öl soll nicht bloß halbtrocknend sein, sondern mit geeigneten Siccativen vorzüglich trocknen[8]). Mit Sergers Reagens tritt eine schmutziggrüne Färbung auf; das Reagens färbt sich blaugrün[9]).

Eine ausführliche Monographie über die Sojabohne liegt vor[10]).

Bohnenöl (Bd. III, S. 50).

Die Angaben in Bd. III beziehen sich nicht auf das Bohnenöl aus den Samen von Phaseolus vulg., sondern auf Bohnensamenöl aus den Samen von Vicia faba L.[11]).

Vorkommen: In den Samen von Phaseol. vulg. albus Haberle zu 1,32%[12]).

[1]) Bull. Imp. Instit. **1907**, 132, 133.
[2]) Matthes u. Dale, Archiv d. Pharmazie **249**, 424 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1260
[3]) Eibner u. Muggenthaler, Chem. Rev. **20**, 34 [1913].
[4]) Keimatsu, Chem. Ztg. **35**, 839 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1259.
[5]) Matthes u. Dale, Archiv d. Pharmazie **249**, 436 [1911].
[6]) Riegel, Pharm. Ztg. **55**, 428 [1910]; Chem.-Ztg., Rep. **1910**, 356.
[7]) Oettiger u. Buchta, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 828 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1889.
[8]) Toch, Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 572 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 770.
[9]) Utz, Chem. Rev. **19**, 130 [1912].
[10]) Honecamp, Chem. Revue **18**, 13 [1911].
[11]) Lewkowitsch, Technology of oils etc. 4. Aufl. **2**, 192. Tabelle.
[12]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 1739.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzbraun gefärbt; enthält 5,85% Unverseifbares, gibt 9,96% Glycerin und 87,51% (halbfeste) Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 311,0. Die untersuchte Probe enthielt 3,6% freie Säuren.

Die Angabe, daß das Öl nicht trockne, ist mit der hohen Jodzahl schwer vereinbar.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9179	—	−4°	1,4789 bei 45°	189,2	135,7	—
Fettsäuren.	—	22—23°	19°	1,4679 bei 40°	—	136,0	180,5

Bohnensamenöl (Bd. III, S. 50 als Bohnenöl).

Vorkommen: In den Samen von Vicia Faba L. (Pferdebohne) var. mayor. zu 1,09%. Grimme[1]) bezeichnet das Fett als Saubohnenöl, welcher Name jedoch dem Sojabohnenöl (s. daselbst) zukommt.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist dem Erbsenöl sehr ähnlich, dunkelbraun gefärbt, enthält 1,94% Unverseifbares, 9,40% Glycerin und 91,81% grünbraune, butterartig-krystallinische unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 306,4. Eine Probe enthielt 6,4% freie Fettsäuren. Das Öl soll nicht trocknen[1]). Lewkowitsch zählt es zu den halbtrocknenden Ölen (vgl. Jodzahl).

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9175	—	−11°	1,4756 bei 30°	184,7	99,6	—
Fettsäuren.	—	25—26°	22—23°	1,4679 bei 35°	—	102,0	183,3

Die älteren analytischen Angaben[2]), die mit den obigen z. T. sehr wenig übereinstimmen, sind nicht verläßlich.

Mungobohnenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Phaseolus Mungo L. zu 1,85%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelb, butterartige Konsistenz, angenehmer Geruch und Geschmack; angeblich nicht trocknend.

Das Öl enthält 1,27% Unverseifbares, es gibt 9,91% Glycerin und 92,13% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 302,4. Die Probe enthielt 5,1% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9266	—	±0°	1,4640 bei 45°	187,5	111,3	—
Fettsäuren.	—	32—33°	27—28°	1,4723 bei 40°	—	114,2	185,8

Mondbohnenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Phaseolus lunatus L. zu 1,0%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braungefärbte, butterartige Konsistenz; angeblich nicht trocknend.

[1]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 1739.
[2]) R. Meyer, Chem.-Ztg. **27**, 958 [1903].

Enthält 0,98% Unverseifbares, gibt 10,02% Glycerin und 92,32% unlösliche Fettsäuren; diese sind fest und zeigen das mittlere Mol.-Gewicht 298,4. Eine Probe enthielt 3% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9212	—	1°	1,4772 bei 40°	189,3	99,8	—
Fettsäuren.	—	29—31°	26°	1,4704 bei 45°	—	101,6	188,2

Feuerbohnenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Phaseolus coccineus Lam. zu 1,83%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraun, dünnflüssig, von angenehmem Geschmack; enthält 1,69% Unverseifbares, gibt 9,53% Glycerin und 91,95% unlösliche Fettsäuren. Dieselben sind braun gefärbt, flüssig, bei Zimmertemperatur wenig ausscheidend; das mittlere Mol.-Gewicht ist 300,3. Die Probe enthielt 7,7% freie Säuren.

Das Öl soll angeblich trotz der hohen Jodzahl nicht trocknen.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9198	—	12°	1,4760 bei 40°	189,6	141,2	—
Fettsäuren.	—	14—15°	13°	1,4653 bei 40°	—	143,6	187,0

Öl der unschönen Bohne.[1])

Vorkommen: In den Samen von Phaseolus inamoenus L. zu 1,26%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braun, halbflüssig, nach Angabe[1]) nicht trocknend. Enthält 1,11% Unverseifbares, gibt 10,09% Glycerin und 92,23% unlösliche Fettsäuren (fest, mittleres Mol.-Gewicht 307,2). In einer Probe waren 2,1% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9206	—	−2°	1,4646 bei 45°	188,7	118,9	—
Fettsäuren.	—	26—27%	23°	1,4640 bei 40°	—	121,7	182,8

Fetischbohnenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Canavalia ensiformis D. C. zu 2,81%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbes Öl von angenehmem Geschmack, nicht trocknend. Es enthält 1,29% Unverseifbares. Eine Probe enthielt 8,78% Glycerin und 92,78% unlösliche Fettsäuren (fest, gelbbraun, mittleres Mol.-Gewicht 297,1) und 13,1% freie Säuren.

[1]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II. 1739.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9169	—	−7°	1,4685 bei 45°	186,5	86,1	—
Fettsäuren.	—	32—34°	29°	1,4593 bei 45°	—	92,3	189,0

Helmbohnenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Dolichos lablab L. zu 1,42%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraun, dünnflüssig, bei Zimmertemperatur stark ausscheidend, angenehm riechend und schmeckend. Eine Probe enthielt 1,54% Unverseifbares, gab 9,87% Glycerin und 91,86% unlösliche feste Fettsäuren; sie enthielt 3,5% freie Säuren. Das Öl trocknet nicht.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9192	—	−2°	1,4710 bei 45°	187,5	94,4	—
Fettsäuren.	—	35—36°	33°	1,4633 bei 45°	—	97,0	180,0

Vignabohnenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Vigna catjang Endl. zu 1,28%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraun gefärbt, butterartig mit glänzenden Krystallabscheidungen; nicht trocknend. Enthält 1,69% Unverseifbares. Eine Probe gab nur 6,91% Glycerin und 93,79% (feste) Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 296,5. sie enthielt 29,8% freie Fettsäuren.

(Die Samen scheinen demnach eine sehr wirksame Lipase zu enthalten.)

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9228	—	−2°	1,4672 bei 40°	185,6	100,8	—
Fettsäuren.	—	35—36°	32°	1,4620 bei 40°	—	99,4	189,4

Erbsenbohnenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Cajanus indicus Spreng. zu 1,22%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes, dünnflüssiges Öl, bei Zimmertemperatur stark ausscheidend, von angenehmem Geruch und Geschmack; nicht trocknend.

Die Probe enthielt 2,33% Unverseifbares, gab 10,09% Glycerin und 91,31% ziemlich feste, braune Fettsäuren, darunter 8% freie Fettsäuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9198	—	−2°	1,4633 bei 35°	188,2	102,7	—
Fettsäuren.	—	29—31°	24—25°	1,4691 bei 35°	—	104,0	185,7

[1]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 1739.

Wickenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Vicia sativa L. zu 1,05%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrünbraune Farbe, eigentümlicher Geruch und unangenehmer Geschmack. Enthält 2,20% Unverseifbares, gibt 8,91% Glycerin und 90,69% unlösliche Fettsäuren von fester Konsistenz; mittleres Mol.-Gewicht 310,6. Eine Probe enthielt 8,8% freie Fettsäuren.

	Spez. Gewicht bei 20°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0.9204	—	−8°	1,4795 bei 30°	180,5	107,2	—
Fettsäuren.	—	30—32°	26—28°	1,4704 bei 35°	—	105,8 [2])	180,8

Zaunwickenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Vicia sepium L. zu 1,4%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrünes Öl von unangenehmem Geruch und Geschmack; es enthält 2,04% Unverseifbares, gibt 9,28% Glycerin und 91,81% unlösliche Fettsäuren von halbfester Konsistenz; mittleres Mol.-Gewicht 302,1. Eine Probe enthielt 6,7% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9208	—	−8°	1,4748 bei 40°	183,1	111,0	—
Fettsäuren.	—	33—34°	30—31°	1,4704 bei 35°	—	111,9	185,9

Erbsenöl.[3])

Vorkommen: In den Samen von Pisum sativum L. zu 1%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraun gefärbt, eigenartiger Geruch und fader Geschmack; nicht trocknend.

Eine Probe ergab 1,32% Unverseifbares, 9,74% Glycerin und 92,68% Fettsäuren von butterartiger Konsistenz, darunter 3,1% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9193	—	−15°	1,4766 bei 35°	184,5	106,0	—
Fettsäuren.	—	26—27°	24—25°	1,4659 bei 35°	—	108,4	183,5

Kichererbsenöl.[3])

Vorkommen: In den Samen von Cicer arietinum L. zu 5,1%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist dunkelbraun, dünnflüssig, geruchlos, von angenehmem Geschmack. Eine Probe ergab 1,08% Unverseifbares, 9,59% Glycerin

---

[1]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 1739.

[2]) Zu niedrig.

[3]) Grimme, Pharm. Zentralhalle 52, 1141 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1739.

und 92,62% Fettsäuren, darunter 3,5% freie Säuren (als Ölsäure berechnet). Die Säuren sind halbfest, braun gefärbt und zeigen das mittlere Mol.-Gewicht 296,5. Das Öl soll nicht trocknen.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9184	—	−15°	1,4717 bei 30°	182,6	118,5	—
Fettsäuren.	—	18—21°	15—16°	1,4587 bei 40°	—	120,3	189,4

Erderbsenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Voandzeia subterranea Thon. zu 6,24%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraun, dünnflüssig, geruchlos, angenehm mild schmeckend; angeblich nicht trocknend.

Eine Probe ergab 1,38% Unverseifbares, 9,42% Glycerin und 92,30% gelblichweiße, butterartige Fettsäuren; darunter 5,9% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9176	—	2°	1,4626 bei 40°	184,1	112,0	—
Fettsäuren.	—	26—27°	22°	1,4566 bei 45°	—	112,8	185,1

Linsenöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Lens esculenta Mönch. zu 0,83%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Olivgrün gefärbt, butterartig mit glänzenden krystallinischen Ausscheidungen; geruchlos; fade schmeckend; nicht trocknend.

Eine Probe enthielt 1,78% Unverseifbares, 9,25% Glycerin und 92,06% halbfeste, dunkelbraune Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 308,6; 6,6% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9211	—	−6°	1,4766 bei 40°	182,4	100,4	—
Fettsäuren.	—	25—26°	22—23°	1,4698 bei 40°	—	103,0	182,0

Kleesamenöle (Bd. III, S. 50).

Die Samen der verschiedenen Kleevarietäten zeigen in den Kennzahlen ziemliche Übereinstimmung. Um so auffallender ist es, daß einzelne Öle als trocknend, andere als nicht trocknend bezeichnet werden. Die einzigen, bisher untersuchten Kleesamenöle (von Rotklee und Weißklee) wurden zu den schwach trocknenden Ölen gezählt und in Übereinstimmung damit ihre Jodzahlen mit 124,3 bzw. 119,7 angegeben. Nach einer neueren Untersuchung lägen die Jodzahlen dieser und der nah verwandten Kleesamenöle etwa zwischen 62 und 82.

Die Werte wären also ungefähr um die Hälfte geringer als vorauszusetzen war. Eine weitere Untersuchung ist nötig, um festzustellen, ob die niedrigen Jodzahlen und das Nicht-

[1]) Grimme, Pharm. Zentralhalle **52**, 1141 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1739.

trocknen einzelner Öle damit in Zusammenhang stehen, daß die Säurezahlen der Fettsäuren mehrfach niedriger gefunden wurden als sie sich nach der Verseifungszahl der Öle berechnen. Vielleicht waren einzelne der untersuchten Öle teilweise oxydiert und die Oxyfettsäuren anhydrisiert (lactonisiert).

Rotkleeöl[1]) (Bd. III, S. 50).

Vorkommen: In den Samen von Trifolium pratense L. zu 14,78%.

Darstellung: Extraktion durch Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünbraun, geruchlos, gering ausscheidend, schwach trocknend. Enthält 1,93% Unverseifbares, 10,02% Glycerin und gibt 93,1% unlösliche Fettsäuren; dieselben sind fest, braun gefärbt. In einer Probe waren 4,2% freie Säuren. Die Neutralisationszahl der unlöslichen Säuren ist mit 185,0 angegeben, niedriger als die Verseifungszahl des Neutralfettes, das demnach, wenn die Angabe richtig ist, noch wasserlösliche Säuren von niedrigem Mol.-Gewicht enthält.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl	0,914	—	−14°	1,4732 bei 30°	191,8	64,1
Fettsäuren.	—	33°	29,5°	1,4626 bei 40°	—	66,0

Weißkleeöl[2]) (Bd. III, S. 50).

Vorkommen: In den Samen von Trifolium repens L. zu 6,81%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraun, geruchlos, bei Zimmertemperatur wenig ausscheidend; schwach trocknend. Eine Probe enthielt 1,77% Unverseifbares, gab 9,77% Glycerin und 93,3% feste, dunkelbraune Fettsäuren, darunter 5,3% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,910	—	−16°	1,4745 bei 30°	189,4	68,5	—
Fettsäuren.	—	31°	28°	1,4624 bei 40°	—	68,1[3])	188,7

Gelbkleeöl.[2])

Vorkommen: In den Samen von Trifolium agrarium L. zu 6,58%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraun, geruchlos, nicht trocknend, enthält 1,14% Unverseifbares, 9,77% Glycerin und 93,9% Fettsäuren von fester Konsistenz und dunkelbrauner Farbe. Die Probe enthielt 4,8% freie Fettsäuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,922	—	−15°	1,4757 bei 30°	188,4	75,9	—
Fettsäuren.	—	32°	28°	1,4666 bei 40°	—	78,3	185,3

[1]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 80 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[2]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 81 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[3]) Zu niedrig.

Inkarnatkleeöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Trifolium incarnatum L. zu 6,18%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braun, geruchlos, bei Zimmertemperatur wenig ausscheidend; schwach trocknend. Die Probe enthielt 1,57% Unverseifbares, 8,73% Glycerin, 94,1% feste, braune Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 297,1, darunter 10,8% freie Säuren (als Ölsäure berechnet).

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
Öl	0,910	—	−9°	1,4723 bei 30°	181,3	—	61,6
Fettsäuren.	—	30°	27,5°	1,4620 bei 40°	—	189	66,1

Feldsteinkleeöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Melilotus officinalis Desr. (M. arvensis Wallroth, M. Kochiana D. C., M. Petitpierreanus Willd., Trifolium Petitpierreanus Hayne) zu 7,83%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraune, sehr viscose Flüssigkeit mit deutlichem Cumaringeruch. Die untersuchte Probe enthielt 0,74% Unverseifbares; sie enthielt nur 5,85% Glycerin und 43,4% freie Fettsäuren. Die Menge der Gesamtfettsäuren (braun, butterartig) betrug 96,7%.

Die Neutralisationszahl wird mit 169,3, dementsprechend das mittlere Mol.-Gewicht der Fettsäuren zu 331,9 angegeben. Sofern sich diese Angabe auf die in Wasser unlöslichen Fettsäuren bezieht, muß das Öl auch beträchtliche Mengen wasserlösliche Säuren von niedrigem Mol.-Gewicht enthalten, da seine Verseifungszahl viel größer ist, als sie sich aus dem mittleren Mol-Gewicht der unlöslichen Fettsäuren berechnet.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl	0,928	—	−10°	1,4760 bei 30°	193,2	69,2
Fettsäuren	—	38°	35°	1,4659 bei 50°	—	64,7 [2])

Öl der Samen des weißen Steinklees.[3])

Vorkommen: Im Samen von Melilotus albus Desr. (M. vulgaris Willd., M. leucanthus Koch) zu 6,63%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraunes, aromatisch riechendes, dickflüssiges Öl. Die Probe enthielt 2,05% Unverseifbares und gab 9,42% Glycerin und 93,25% braune, feste Fettsäuren, darunter 7,8% freie Säuren (auf Ölsäure berechnet). Das Öl soll trocknen.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,931	—	−10°	1,4862 bei 30°	187,9	71,4	—
Fettsäuren	—	27°	23°	1,4812 bei 50°	—	74,8	178,5 [4])

[1]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 79 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.

[2]) Zu niedrig.

[3]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 78 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I. 1301

[4]) Vgl. Feldsteinkleeöl und Allgemeines über Kleesamenöle.

Wundkleeöl.[1])

Vorkommen: Im Samen von Anthyllis Vulneraria L. zu 10,38%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrün, von charakteristischem Geruch. Nicht trocknend.

Die Probe enthielt 2,36% Unverseifbares, 9,61% Glycerin und 92,9% feste, braungefärbte Fettsäuren; davon 6,6% freie Säuren (als Ölsäure berechnet).

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,916	—	−18°	1,4756 bei 30°	189,0	71,6	—
Fettsäuren	—	25°	22,5°	1,4640 bei 50°	—	79,7	179,9 [2])

Hornkleeöl.[3])

Vorkommen: In den Samen von Lotus corniculatus L. zu 6,48%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraun gefärbt, nicht trocknend; enthält 1,87% Unverseifbares, 9,76% Glycerin, 93,2% dunkelgrün gefärbte Fettsäuren von fester Konsistenz; 6,1% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
Öl	0,930	—	−14°	1,4729 bei 30°	190,7	—	70,0
Fettsäuren	—	30°	27,5°	1,4620 bei 45°	—	171,6 [2])	73,4

Bockshornkleeöl.[4])

Vorkommen: In den Samen von Trigonella Foenum graecum L. zu 5,98%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes, streng aromatisch riechendes, bitter schmeckendes Öl, bei Zimmertemperatur gering ausscheidend. Die Probe enthielt 2,69% Unverseifbares und gab 9,21% Glycerin und 94,7% feste, braungefärbte Fettsäuren, darunter 10,24% freie Fettsäuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
Öl	0,928	—	−12°	1,4738 bei 30°	183,4	—	81,9
Fettsäuren.	—	29°	25,5°	1,4626 bei 40°	—	178,5	79,8 [5])

[1]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 78 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[2]) Vgl. die vorher angeführten Kleeöle.
[3]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 82 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[4]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 81 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[5]) Die Jodzahl der Fettsäuren ist zu niedrig.

Geißkleeöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Galega officinalis L. zu 3,89%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrün, schwach trocknend. Die Probe enthielt 3,11% Unverseifbares, 7,73% Glycerin und 16,9% freie Säuren. Es wurden 93,1% Gesamtfettsäuren gefunden.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)
Öl	0,921	—	−9°	1,4728 bei 30°	—	175,1	61,8
Fettsäuren.	—	39°	36°	1,4672 bei 45°	184,5	—	62,0

Alsikeöl.[2])

Vorkommen: In den Samen von Trifolium hybridum L. zu 6,42%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrün gefärbt, schwach trocknend; enthält 1,03% Unverseifbares, 9,49% Glycerin und 94,3% Fettsäuren von olivengrüner Färbung, butterartiger Konsistenz, mittlerem Mol.-Gewicht 297,1. Die Probe enthielt 6,8% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
Öl	0,918	—	−14°	1,4775 bei 30°	187,2	—	65,9
Fettsäuren.	—	28°	24°	1,4626 bei 40°	—	189	69,5

Öl der Samen der weißen Lupine.[3])

Vorkommen: In den Samen von Lupinus albus L. zu 6,27%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraun, geruchlos, scheidet bei Zimmertemperatur Stearin aus.

Das untersuchte Öl enthielt 0,98% Unverseifbares, es gab 9,42% Glycerin und 94,3% Gesamtfettsäuren, davon 10,10% frei (als Ölsäure). Die Fettsäuren sind hart, grün gefärbt. Die Jodzahl derselben ist zu niedrig angegeben, sie stimmt nicht mit der Jodzahl für das neutrale Öl überein.

	Spez. Gewicht bei 20°	Brechungsindex	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl	0,920	1,4742 bei 20°	—	9°	—	192,8	61,6
Fettsäuren.	—	1,4559 bei 50°	27°	24°	188,3	—	56,3

[1]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 82 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[2]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 80 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[3]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 53 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 899.

Öl der Samen der blauen Lupine.[1])

Vorkommen: In den Samen von Lupinus angustifolius L. zu 5,56%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braun, geruchlos, scheidet bei Zimmertemperatur viel festes Fett ab. Trocknet nicht. Eine Probe enthielt 1,12% Unverseifbares, gab 8,97% Glycerin und 94,4% hellbraune, feste Fettsäuren vom Mol.-Gewicht 300,2, darunter 11,13% freie Säuren.

	Spez. Gewicht bei 20°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl	0,920	—	10°	1,4725 bei 20°	—	186,2	83,2
Fettsäuren.	—	24,50	23°	1,4566 bei 50°	187,2	—	67,6[2])

Öl der Samen der gelben Lupine.[1])

Vorkommen: In den Samen von Lupinus luteus L. zu 5,41%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraun, geruchlos, stark ausscheidend, nicht trocknend.

Die untersuchte Ölprobe enthielt 1,14% Unverseifbares, gab 9,21% Glycerin und 94,7% feste, dunkelbraune Fettsäuren. 8,11% Fettsäuren (auf Ölsäure berechnet) waren frei. Neutralisationszahl und Jodzahl der Fettsäuren stimmen nicht mit Verseifungszahl und Jodzahl des Öles überein.

	Spez. Gewicht bei 20°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl	0,920	—	−5°	1,4776 bei 20°	—	185,0	68,3
Fettsäuren.	—	35,5°	32°	1,4600 bei 50°	177,3[3])	—	64,0[4])

Luzerneöl.[5])

Vorkommen: In den Samen der Luzerne, Medicago sativa L. zu 7,63%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braun gefärbt, geruchlos, scheidet bei Zimmertemperatur wenig aus, trocknet nicht. Die Ölprobe enthielt 1,38% Unverseifbares, 9,76% Glycerin, 93,8% dunkelbraune Fettsäuren von butterartiger Konsistenz, davon 7,4% freie Fettsäuren.

	Spez. Gewicht bei 25°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl.........	0,922	—	−12°	1,4766 bei 30°	193,4	78,9
Fettsäuren .	—	32°	30°	1,4659 bei 40°	-	77,8[4])

[1]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 77 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.
[2]) Der Wert ist viel zu niedrig.
[3]) Vgl. Fußnote bei Feldsteinkleeöl u. ff.
[4]) Zu niedrig.
[5]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 79 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1301.

Seradellaöl.[1])

Vorkommen: In den Fruchtgliedern von Ornithopus sativus Brotero (Papilionaceae) zu 8,96%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünnflüssiges, geruchloses, dunkelgrünblau gefärbtes Öl. Die Probe enthielt 1,84% Unverseifbares, 9,07% Glycerin und 93,5% unlösliche Fettsäuren, davon 9,74% als freie Säuren. Die Fettsäuren zeigen Butterkonsistenz.

		Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
Öl	0,918	—	−17°	1,4751 bei 20°	185,3	—	69,0
Fettsäuren	—	28°	25°	1,4593 bei 50°	—	183,0	61,7[2])

Esparsetteöl.[3])

Vorkommen: In den Samen von Onobrychis sativa Lam. (Papilionaceae) zu 7,18%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünnflüssig, geruchlos, dunkelbraun, nicht trocknend; die Fettsäuren sind grün gefärbt, fest. Die Ölprobe enthielt 5,51% Unverseifbares, gab 8,85% Glycerin und 90,2% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 289,5, davon 6,70% frei (als Ölsäure).

	Spez. Gewicht bei 20°	Brechungsindex	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl	0,915	1,4770 bei 30°	—	−11°	175,2	67,7
Fettsäuren	—	1,4574 bei 50°	29°	16,5°	—	75,9

Goldregenöl.[4])

Vorkommen: In den Samen von Cytisus laburnum (Papilionaceae).

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bräunlichgelbe, dicke Flüssigkeit, die wie Rüböl zweiter Pressung aussieht. Das Öl gibt beim Schütteln mit Belliers Reagens eine blauviolette Färbung. Es enthält keine dreifach ungesättigten Säuren.

Refraktion		Verseifungszahl	Jodzahl
65,3 bei 40°	71,1 bei 25°	192,60	131,70

Owalanußöl (Bd. III, S. 51).

Eine Ölprobe zeigte den Gehalt von etwa 25—28% flüssigen und 70—75% festen Säuren. Das mittlere Mol.-Gewicht derselben war 320 bzw. 346. Aus den festen Fettsäuren wurde eine bei 78—79° schmelzende Säure isoliert[5]). In Übereinstimmung damit wurden die Verseifungszahlen von Ölproben bedeutend niedriger als nach früheren Angaben — zu 167,6 und 169,3 — gefunden[6]).

Einzelne Proben von solchen Ölen enthielten 2,5—2,7% Unverseifbares.

[1]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 53 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 898.
[2]) Zu niedrig.
[3]) Grimme, Chem. Rev. **18**, 53 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 899.
[4]) Diedrichs, Chem. Rev. **19**, 239 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1668.
[5]) Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 242.
[6]) Spiegel u. Warburton nach Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 242.

Parkiaöl.

[Ingaöl (?) (Bd. III, S. 52).]

Vorkommen: In den Samen von Parkia africana R. Br. (Mimosaceae). Togo-Saat enthielt 16% Fett, die Samenkerne allein 22%[1]).

Darstellung: Extraktion mit Ligroin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbe, geschmack- und geruchlose, halbfeste bis feste Masse, die 95,5% Fettsäuren und Unverseifbares gibt. Eine Ölprobe zeigte die Säurezahl 2,5 und folgende Kennzahlen:

Butterrefraktometer		Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
67,2 bei 25°	58,8 bei 40°	184,5	0,6	91,6

Öl von Mimosa dulcis[2]) (Bd. III, S. 52).

Eine Probe enthielt 1,17% Unverseifbares und gab nur 87,64% unlösliche Fettsäuren. Die Säurezahl des Öles war 63,9.

	D_{15}^{100}	Butterrefraktometer bei 40°	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,8756	62,0	—	205,9	8,4	0,34	56,6	—
Fettsäuren	—	—	44,7°	—	—	—	57,6	198,7

Tamarindenöl (Bd. III, S. 53).

Die Samen von Tamarindus indica L. enthalten nur 4,5% Öl. Es gibt 94,9% unlösliche Fettsäuren (einschließlich Unverseifbares), die bei 46° schmelzen. Unter den Fettsäuren kommt eine bei 74,5° schmelzende Verbindung vor, wahrscheinlich Arachinsäure. In Übereinstimmung damit steht die niedrige Verseifungszahl des Öles von 183. Die frühere Angabe, daß das Öl dem Leinöl ähnlich sei, kann nicht zutreffen, da die Jodzahl nur 87,1 beträgt[3]).

Ozombanuiöl.[4])

(Bauhiniaöl.)

Vorkommen: In den Samen von Ozombanui (Ombanui), nach Dinter: Bauhinia esculenta Burch. (Leguminosae, Heimat Deutsch-Südwestafrika). Das Nährgewebe enthält 40,17%, bei —105° getrocknet 43,3% Fett.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist hellgelb, angenehm schmeckend, bei Zimmertemperatur dünnflüssig. Es trocknet nicht und ist dem Mandelöl sehr ähnlich.

Refraktion bei 25°	65
Verseifungszahl	189
Jodzahl (nach Hübl)	94,4

Weizenöl (Bd. III, S. 55).

10 Proben von Weizenmehl enthielten 1—1,6% Fett[5]). Die 10 verschiedenen Ölproben zeigten Jodzahlen 96,1—112,5 und Reichert-Meißl-Zahlen 3—5[5]).

---

1) Fincke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 512 [1907].
2) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.
3) Hooper, Agricultural Ledger **1907**, Nr. 2, S. 13.
4) Adlung, Tropenpflanzer **17**, Nr. 4 [1913]; Chem. Rev. **20**, 111 [1913].
5) Plücker, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 751 [1907].

Roggenöl (Bd. III, S. 55).

Die Jodzahl des Öles ist in Bd. III, S. 55 mit 81,88 viel zu niedrig oder die der Fettsäuren mit 113 entsprechend zu hoch angegeben.

Gerstenöl (Bd. III, S. 56).

Die Jodzahlen des Öles und der Fettsäuren stimmen nicht überein. Entweder ist die des Öles (90) zu hoch oder die der Fettsäuren (63,5) viel zu niedrig angegeben.

Hirseöl (Bd. III, S. 56).

Das Öl gibt 95,5% Fettsäuren und Unverseifbares. Die Fettsäuren bestehen aus 84,5% flüssigen und 13,5% festen Säuren[1]).

	Spez. Gewicht bei 15°	Butter-refraktometer bei 25°	Schmelz-punkt	Erstarrungs-punkt	Verseifungs-zahl	Jodzahl	Innere Jodzahl	Maumené-Probe
Öl.......	0,9275	70	—	−6/−7°	183,8	130,4	—	67,5°
Fettsäuren	—	—	26—27°	19—20°	—	134,3	146,3	—

Sorghumöl (Bd. III, S. 57).

(Mohrhirseöl.)

Das Öl muß weniger als 96% Erucasäure enthalten. Die Angabe (Bd. III, S. 57) stimmt mit den Jodzahlen des Fettes, der Gesamtsäuren und der flüssigen Fettsäuren nicht überein.

Reisöl.

Vorkommen: Im Reiskorn (von Oryza sativa L.), besonders in den Kleieschichten und im Keim (in diesem ca. 20%). Gewöhnliches Reismehl enthält 8—9%, amerikanisches bis 12%, Rangoon-Reismehl ca. 15% Öl.

Darstellung: Durch Pressen oder Extrahieren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist bei Zimmertemperatur halbfest, beginnt bei 24° zu schmelzen, wird aber erst bei 47° ganz klar. Es ist schmutziggrün gefärbt und zeigt den typischen Reismehlgeruch. Frisches Öl aus Reiskörnern ist praktisch neutral, wird aber beim Stehen bald stark sauer; Öl aus Reiskleie ist von Anfang sauer; es kann bis 83% freie Fettsäuren enthalten; der Glyceringehalt kann von ca 10% auf 1,5% sinken[2]).

(Eine Probe zeigte die Säurezahl 146,3, entsprechend 73,4% freie Ölsäure.)

Die Spaltung wird durch eine Lipase hervorgerufen, die durch Erhitzen unwirksam gemacht wird[3]).

Eine Probe gab 95,6% unlösliche Fettsäuren und Unverseifbares; die Fettsäuren sollen zu 30% fest und zu 70% flüssig sein[4]). Hingegen wird aber angegeben, daß die Fettsäuren aus 20% Palmitin-, 45% Öl- und 35% Isolinolsäure bestehen sollen[5]). Das mittlere Mol.-Gewicht der Gesamtfettsäuren ist 289.

Verschiedene Ölproben enthielten 1—4,8%[5]) Unverseifbares, hauptsächlich Phytosterin; eine Probe enthielt so viel Phosphorsäure als 0,5% Lecithingehalt entsprechen würde. Das Reisöl wirkt hämolytisch, die hämolysierende Substanz soll die Palmitinsäure sein[6]).

---

[1]) Fabris u. Settimj, Atti del 6. Congresso intern. d. chim. appl., Rom, **1907**, S. 754.
[2]) Chem. Ztg. **37**, 1012 [1913], Zolltarifentscheidungen.
[3]) Browne, Journ. Soc. Chem. Ind. **1893**, 848.
[4]) Fabris u. Settimj s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 261.
[5]) Tsujimoto, Chem. Rev. **18**, 111 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1646.
[6]) Shimazono, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol **65**, 973 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 973.

Die verläßlichen analytischen Daten sind in der Tabelle zusammengestellt.

	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Maumené-Probe	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Innere Jodzahl
Öl	0,923 bei 15°	24° [1]	2° [2]	1,4742 bei 20° [4]	66,70	193,5 [1] [3]	1,1 [1]	106,5 [2] 107,6 [5]	—
Fettsäuren	0,8523 bei 100° [4]	31° [2] 36° [6]	28—29° [2]	—	—	197,7 [4]	—	109,5	130,7 [2]

Baumwollsaatöl (Bd. III, S. 58).

Reaktionen: Der Träger der Halphenschen Farbreaktion ist nicht der Amylalkohol, sondern basische Verunreinigungen desselben. Man verwende deshalb statt Amylalkohol 1 Tropfen Pyridin[7].

Fett von Kühen und Schweinen, die mit Baumwollsaatmehl gefüttert werden, gibt auch die Reaktionen nach Halphen und nach Becchi. Nach der Halphenschen Reaktion können so bis 4,5% Baumwollsamenöl vorgetäuscht werden. Die Fettsäuren reagieren aber nicht mit Silbernitrat, so daß auf diese Weise eine Unterscheidung möglich ist[8].

Mit Sergerschem Reagens (Natriummolybdat in Schwefelsäure gelöst) färbte sich die ätherische Lösung einer Ölprobe dunkelblau[9]. Es wird jedoch auch angegeben, daß sich ein rohes Baumwollsamenöl rotbraun, ein anderes (reineres?) Öl moosgrün färbte[10].

Die kritische Lösungstemperatur für die gleiche Gewichtsmenge Anilin-Äthylalkohol (1 : 4) = 26,2° [11].

Thespesiaöl[12] (Bd. III, S. 62).

Das Öl gibt 93,5% unlösliche Fettsäuren. Eine Probe zeigte die Säurezahl 48,1.

	D_{15}^{100}	Schmelzpunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,8670	—	73,0	201,4—204	5,9	0,55	71,5	—
Fettsäuren	—	43,9°	—	—	—	—	75,3	196,9

Kapoköl[13] (Bd. III, S. 62).

Die Öle verschiedener Herkunft zeigen nicht unbeträchtliche Differenzen in den Kennzahlen; dadurch erklären sich zum Teil die Unstimmigkeiten in den bisherigen Angaben. Die echten Kapoköle von Java, Ceylon, Ecuador und Deutsch-Ostafrika, die aus den Samen von Eriodendron anfractuosum D. C. stammen, sind vom Öl aus Bombay-Saat, von Bombax Malabaricum, namentlich in der Jodzahl und im Schmelzpunkt verschieden.

---

[1] Browne, Journ. Soc. Chem. Ind. **1893**, 848.
[2] Fabris u. Settimj s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 261.
[3] Smetham, Journ. Soc. Chem. Ind. **1903**, 1137; Chem. Rev. **12**, 224 [1905].
[4] Tsujimoto, Chem. Rev. **18**, 111 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1646].
[5] Shimazono, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 973 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 973.
[6] Twitchell s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 261.
[7] Gastaldi, Giorn. Farm. Chim. **61**, 289 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 758.
[8] Sanarens, Annales des Falsif. **4**, 72 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1326.
[9] Serger, Chem.-Ztg. **35**, 581 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 397.
[10] Utz, Chem. Rev. **19**, 130 [1912].
[11] Duperthuis, Mitteil. f. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. **2**, 65 [1911].
[12] Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.
[13] Sprinkmeyer u. Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **26**, Heft 2 [1913]; Chem. Rev. **20**, 221 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 892.

Öl von Eriodendron Saat:

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Refraktion	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Mittleres Mol.-Gewicht
Öl	0,9235 bis 0,9265	-	—	64—66,20 bei 25°	95,6 bis 95,8	0,20 bis 0,66	85,2 bis 95,2	—
Fettsäuren	—	26,9 bis 32,7°	32,2 bis 35°	43,7—47,6 bei 40°	—	—	86,8 bis 98,9	277,4 bis 282,1

Öl von Bombax-Saat:

	Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Refraktion	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Mittleres Mol.-Gewicht
Öl	0,9264 bis 0,9300	—	—	63,2—65,6 bei 25°	95.6	194,3 bis 196,8	73,6 bis 74,5	—
Fettsäuren	—	39°	43,3°	43,0 bei 40°	—	205,8	73,7	276,7

Die Eriodendronöle enthielten 5,2—71,1% freie Säuren (als Ölsäure berechnet), die Bombaxöle ca. 1—11%. Die schwachsauren Öle sind flüssig, die starksauren infolge des Säuregehaltes fest.

Von festen Fettsäuren ist nur Palmitinsäure enthalten; die flüssigen Öle scheiden auch nach längerem Stehen ein wenig Tripalmitin aus. Unter den flüssigen Säuren (72—74%) ließ sich neben Ölsäure (ca. 60%) auch Linolsäure (ca. 40%), nicht aber Linolensäure nachweisen.

Das Kapoköl gibt die Halphensche Reaktion (die überhaupt für alle Malvaceen- oder Bombaceenöle kennzeichnend ist) noch stärker als Baumwollsamenöl.

Besonders das extrahierte Öl ist reich an dem die Reaktion bedingenden Körper. Schweflige Säure sowie Lucidol zerstören die Reaktionsfähigkeit.

Zum Nachweis des Kapoköles ist die Milliausche Reaktion brauchbar. Schon $^1/_{10}$% gibt die charakteristische Braunfärbung, während erst 10% Baumwollsamenöl die Färbung geben.

Baobaböl (Bd. III, S. 63).

Die Samen der Adansoniaarten unterscheiden sich zum Teil wesentlich im Fettgehalt und in der Zusammensetzung des Fettes.

Die Samen von A. digitata L. und A. Zaha enthalten 12,5 bzw. 16,4% Fett, die Kerne allein 30,7 bzw. 34,3%. Die Samen von A. madagascariensis und A. grandidieri enthalten 34,4 bzw. 42,6% Fett, die Kerne 60,5 bzw. 63,5%[1]).

Öl von Adansonia digitata:

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Unlösliche Säuren und Unverseifbares	Neutralisationszahl
Öl	0,915	—	—3 +3°	190,5 bis 191,7	76,7 bis 77,8	95,8%	197,5
Fettsäuren	—	35,5 bis 38,5°	32—34	—	—	—	—

[1]) Lewkowitsch, Technology 4. ed. 2, 424.

Öl von Adansonia grandidieri:

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Unlösliche Säuren und Unverseifbares	Innere Jodzahl
Öl	0,9187	24—25	11—13°	189,9 bis 190,9	55,9 bis 56,8	—	—
Fettsäuren	—	55°	43,2—44,2°	—	—	95,5%	97,6

Sesamöl (Bd. III, S. 64).

Reaktionen: Mit Sergers Reagens (Natriummolybdänat in Schwefelsäure) färbt sich die Ölschicht dunkelgrünblau[1]).

Die Reaktion von Guarneri[2]) zum Nachweis von Sesamöl in Gemischen ist nicht genug empfindlich und nicht eindeutig[3]).

Die kritische Lösungstemperatur in der gleichen Gewichtsmenge Anilin-Äthylalkohol (1 : 4) ist 30,0—33,4°[4]).

Apfelsinensamenöl (Bd. III, S. 69).

Von den in Bd. III, S. 69, angegebenen Konstanten sind mindestens die Verseifungszahl des als oder die der Fettsäuren unrichtig, da beide Werte untereinander nicht übereinstimmen. Ebenso ist die Jodzahl des Öles viel zu hoch oder die der Fettsäuren zu niedrig angegeben.

Paradiesnußöl[5]) (Bd. III, S. 70).

Das Öl löst sich im gleichen Volumen heißer Essigsäure. Eine Probe zeigte die Acetylzahl 44, es ist aber fraglich, ob die Acetylzahl auf dem Vorhandensein einer Oxysäure beruht oder ob sie durch einen Gehalt des Ölmusters an Mono- oder Diglyceriden bedingt ist.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
Fettsäuren.	37,6°	28,5°	72,3

Anisöl[6]) (Bd. III, S. 71).

Das Öl enthält 0,96% Unverseifbares, gibt 9,64% Glycerin und 92,62% Fettsäuren. Die Fettsäuren sind dunkelbraun und schmelzen bei 2—3°. Die früher mit 97,3 angegebene Jodzahl muß an einer bereits oxydierten Probe bestimmt worden sein. Die neuerlich zu 110,0 gefundene Jodzahl stimmt mit der des Fettes überein, ebenso mit dem Gehalt des Öles an Linolsäure und mit dem Verhalten bei der Probe nach Livache (Absorption von 2,7% Sauerstoff).

Kümmelöl[6]) (Bd. III, S. 71).

Vorkommen: In den Früchten von Carum Carvi L. zu 14,8%.

Darstellung: Extraktion mit Äther und Trocknen im Kohlendioxydstrom bis zur Gewichtskonstanz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünbraune Farbe, stark würziger, aromatischer Geruch und Geschmack. Das Öl enthält 2,74% Unverseifbares, 9,51% Glycerin

---

1) Serger, Chem.-Ztg. **35**, 581 [1911].
2) Guarneri, Chem. Centralbl. **1909**, II, 869.
3) Utz, Chem. Rev. **18**, 292 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 379.
4) Duperthuis, Mitteil. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **2**, 65 [1911].
5) De Negri, Journ. Soc. Chem. Ind. **1898**, 1156.
6) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 368.

und 91,06% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 307,2; dieselben sind schwarzbraun gefärbt und flüssig.

Eine Probe enthielt 1,5% freie Säuren (als Ölsäure berechnet).

(Die Jodzahl der Fettsäuren ist zu niedrig gefunden.)

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 35°	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9268	—	—7°	1,4710	178,3	128,5	—
Fettsäuren.	—	—7°	—8/—10°	1,4679	—	124,6	182,8

Römischkümmelöl.[1])

Vorkommen: In den Früchten von Cuminum Cyminum L. zu 9,9%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist grünbraun gefärbt und zeigt unangenehmen, streng aromatischen Geruch und Geschmack. Es enthält 2,06% Unverseifbares, gibt 9,62% Glycerin und 91,53% Fettsäuren. Diese sind tiefdunkelbraun gefärbt; sie geben bei Zimmertemperatur eine krystalline Abscheidung. Mittleres Mol.-Gewicht 309,3.

Eine Probe enthielt 1,7% freie Fettsäuren.

Die Jodzahl der Fettsäuren ist zu niedrig gefunden.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9256	—	—8°	1,4720 bei 30°	179,3	91,8	—
Fettsäuren.	—	—1°	—4°	1,4748 bei 35°	—	90,1	181,6

Schwarzkümmelöl (Bd. III, S. 80).

Erythräische Saat enthielt 32,7% Öl[2]).

Bei der Maumené-Probe steigt die Temperatur auf 89°.

	Erstarrungspunkt	Neutralisationszahl	Verseifungszahl
Fettsäuren[2])	—16/—19°	197,6	199,7

Fenchelöl.[1])

Vorkommen: In den Früchten von Foeniculum officinale All. zu 9,9%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrün gefärbt, charakteristisch riechend und schmeckend. Das Öl enthält 3,68% Unverseifbares, gibt 9,75% Glycerin und 89,83% Fettsäuren; braun, schmalzartig; mittleres Mol.-Gewicht 311,1.

Eine Probe enthielt 1,5% freie Fettsäuren.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 35°	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9304	—	—2°	1,4795	181,2	99,0	—
Fettsäuren.	—	1—2°	±0°	1,4710	—	98,8	180,5

[1]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 368.

[2]) Suzzi, I semi oleosi e gli oli. Milano 1906.

Dillöl.[1])

Vorkommen: In den Früchten von Anethum graveolens L. zu 17,2%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist dunkelgrün gefärbt, bei Zimmertemperatur stark ausscheidend, scharf fenchelartig riechend, von kratzendem Geschmack. Es enthält 1,14% Unverseifbares, gibt 9,45% Glycerin und 92,56% Fettsäuren. Diese sind dunkelgrün und haben butterartige Konsistenz. Ihr mittleres Mol.-Gewicht ist 310,3.

Eine Probe enthielt 1,6% freie Säuren.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Spez. Gewicht bei 35°	Brechungsindex bei 15°	Verseifungszahl	Esterzahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	—	—2°	0,9282	1,4795	176,0	172,9	119,6	—
Fettsäuren.	5°	1—2°	—	1,4760	—	—	114,2[2])	181,0

Petersilienöl.

Vorkommen: In den Samen von Petroselinum sativum Hoffm. zu 16,7%[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraun, dünnflüssig, mit spezifischem Geruch und Geschmack. Das Öl enthält 2,18% Unverseifbares, gibt 9,46% Glycerin und 91,67% Fettsäuren. Diese sind flüssig, dunkelbraun gefärbt; mittleres Mol.-Gewicht 311,8[1]). Das Öl enthält neben anderen Glyceriden auch Petroselin, Schmelzp. 32°, Erstarrungsp. 16,5°, das Triglycerid der Petroselinsäure, einer isomeren Ölsäure, der wahrscheinlich die Struktur einer Hexadeken-(6)-Säure-(1) zukommt[3]): $CH_3(CH_2)_{10}—CH = CH — (CH_2)_4 — COOH$.

Die Säure schmilzt bei 33—34° und erstarrt bei 27°.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 35°	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9243	—	−14°	1,4778	176,5	109,5	—
Fettsäuren.	—	−7/−8°	−10°	1,4679	—	108,2[2])	180,1

Sellerieöl.[1])

Vorkommen: In den Früchten von Apium graveolens L. zu 16,7%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünbraune, dünne Flüssigkeit von streng aromatischem Geschmack und Geruch. Das Öl enthält 0,79% Unverseifbares, gibt 9,63% Glycerin und 93,00% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 316,9.

Eine Probe enthielt 1% freie Säure.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 35°	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9236	—	−12°	1,4783	178,1	94,8	—
Fettsäuren.	—	−2°	−4/−5°	1,4778	—	93,4[2])	177,2

Möhrenöl.[1])

Vorkommen: In den Früchten von Daucus Carota L. zu 13,1%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ziemlich dünnflüssiges, grünbraunes Öl von unangenehmem Geruch und Geschmack. Es enthält 1,53% Unverseifbares, gibt 9,69%

[1]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 368.

[2]) Zu niedrig.

[3]) Vongerichten u. Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1638 [1909].

Glycerin und 92,0% Fettsäuren, welche rotbraun gefärbt und flüssig sind. Mittleres Mol.-Gewicht: 313,7.

Die untersuchte Probe enthielt 1,1% freie Säure.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9296	—	—6°	1,4723 bei 30°	179,4	105,1	—
Fettsäuren	—	—1/—2°	—5°	1,4625 bei 35°	—	102,7 [1]	179,0

Gartenkerbelöl.[2])

Vorkommen: In den Früchten von Anthriscus Cerefolium Hoffm. zu 13,2%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist grünbraun gefärbt, zeigt einen streng aromatischen Geruch und unangenehm kratzenden Geschmack; es enthält 1,45% Unverseifbares, gibt 9,95% Glycerin und 91,92% olivgrünbraune, flüssige Fettsäuren vom Mol.-Gewicht 307,3.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 35°	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9265	—	—9°	1,4672	183,1	110,2	—
Fettsäuren	—	4—6°	2°	1,4580	—	115,7	183,2

Ajovanöl.[2])

Vorkommen: In den Früchten von Ptychotis Ajovan D. C. zu 22,8%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünbraun, thymolartiger Geruch und Geschmack. Das Öl enthält 1,13% Unverseifbares, gibt 9,45% Glycerin, 92,56% Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 315,5.

Eine Probe enthielt 2% freie Säuren (als Ölsäure berechnet).

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex bei 35°	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9267	—	—2°	1,4710	176,8	108,8	—
Fettsäuren	—	4—5°	3°	1,4650	—	109,2	178,0

Coriandersamenöl[2]) (Bd. III, S. 71).

Das Öl ist ziemlich dünnflüssig, grünbraun gefärbt, angenehm aromatisch riechend und schmeckend. Es enthält 2,26% Unverseifbares, gibt 9,87% Glycerin und 91,14% Fettsäuren von butterartiger Konsistenz; mittleres Mol.-Gewicht 312,6.

Die früheren analytischen Angaben können unmöglich richtig sein. Die Konstanten der folgenden Tabelle stimmen dagegen untereinander und mit den Konstanten der verwandten Umbelliferenöle bis auf die zu niedrige Jodzahl der Säuren gut überein.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,9284	—	—4°	1,4704 bei 30°	182,0	99,8	—
Fettsäuren	—	3—4°	1°	1,4593 bei 35°	—	98,6	179,6

[1]) Zu niedrig.

[2]) Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 368.

Cornuöl (Bd. III, S. 73).

Öl			Fettsäuren	
Hehner-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Schmelzpunkt	Mittleres Mol.-Gewicht
95,7	1,2	96,5	19°	289,1

Die Verseifungszahl der gleichen Ölprobe wird zu 169,1 angegeben[1]); diese Angabe kann nicht richtig sein, da sie mit dem mittleren Mol.-Gewicht der Fettsäuren von 289,1 nicht übereinstimmt. Ebensowenig ist die Angabe, daß das Öl nur 19% Ölsäure enthielte, richtig[2]).

Curcasöl (Bd. III, S. 79).

Die Samen von Jatropha curcas L. enthalten 66% Kerne, diese 52% Öl, so daß der Ölgehalt der ganzen Samen ungefähr 34% beträgt.

Das Öl enthält ungefähr 10% feste Fettsäuren, die bei 57,5° schmelzen und bei 53,5° erstarren; die flüssigen Säuren bestehen zu ungefähr gleichen Teilen aus Öl- und Linolsäure[3]).

100 Teile Alkohol lösen $2^1/_2$ Teile Öl. Auch in heissem Eisessig ist es löslich.

Das Öl trocknet in ca. 24 Stunden, doppelt so schnell als Rüböl, gehört daher zu den halbtrocknenden Ölen[4]).

Die von Horn angegebenen Konstanten, besonders Verseifungszahl und Hehner-Zahl, sind zu streichen.

Öl von Jatropha glandulifera.[5])

Die Samen von Jatropha glandulifera Roxb. = J. glauca Vahl enthalten ein dickflüssiges Öl von strohgelber Farbe. Es soll 1,4% Unverseifbares und nur 89% unlösliche Fettsäuren enthalten. Eine Probe zeigte die Säurezahl 15.8.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	—	—5°	68.5	194,5	4,00	0,41	—	—
Fettsäuren	35°	—	—	—	—	—	119,6	187,3

Öl von Jatropha mahafalensis.[6])

Vorkommen: In den Samen von Jatropha mahafalensis zu 60%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblich gefärbt, wenig fluorescierend, bei 50° in 26 Stunden trocknend.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl
0,9213	1,4648	194	111,8	17

Die Neutralisationszahl der unlöslichen Fettsäuren wird mit 176, also wesentlich niedriger als die Verseifungszahl des Öles angegeben, die Jodzahl der flüssigen Teile des Öles mit 110, niedriger als die des Öles. Wenn diese Zahlen richtig und nicht etwa auf partielle Oxydation

[1]) Bassière, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**. 323 [1903].
[2]) Vgl. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**. 192.
[3]) Klein, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**. 1012 [1898].
[4]) Archbutt, nach Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**. 186.
[5]) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**. I, 503.
[6]) Bimar, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **11**. 914; Chem. Centralbl. **1912**, II. 1939.

und Kondensation der freien Fettsäuren zurückzuführen sind, so muß das Öl wesentliche Mengen gesättigte, wasserlösliche, flüssige Säuren enthalten.

Die Angabe, daß das Öl große Mengen Linolensäure enthielte, bedarf ebenfalls der Überprüfung.

Lindensamenöl (Bd. III, S. 106).

Das Öl ist zu den halbtrocknenden zu zählen.

Fettsäuren[1]):

Gehalt (samt Unverseifbares)	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl
95,1%	17—26°	9—18°	197,0	130,3

Tomatensamenöl.

Vorkommen: In den Samen von Lycopersicum esculentum Müll. zu 17,3%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl enthält 95,1% Fettsäuren und Unverseifbares, die bei 26—29° schmelzen (auf Öl bezogen 2,7% Unverseifbares)[2]). Unter den Säuren wurden Myristin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure identifiziert.

Das Öl soll 2,3% Lecithin enthalten[3]). Die Verschiedenheit der analytischen Angaben könnte vielleicht — wenigstens teilweise — darauf beruhen, daß ein französisches und ein deutsches Ölmuster, vielleicht von verschiedenen Lokalrassen stammend, untersucht wurden.

Öl						Fettsäuren		
Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Jodzahl
0,922 [2])	—	—	190,4	18,9 (?)	106,9	1,473	—	112
0,920 [3])	—12°	63	183,6	0,22	117,8	—	199,5	129,6

Zachunöl.

Vorkommen: In den Samen des ägyptischen Zahnbaumes, Balanites aegyptiaca Willd. oder Delile (s. Ximenia aegyptiaca Roxb. = Balanites Roxburghii Planch), Heimat Nordafrika, Birma, Indien.

Die Kerne enthalten 41 [4]) bis 49,6% [5]) Öl. Die Samen von Balanites Sp. enthalten ein Öl von gleichen Eigenschaften und gleichen Konstanten[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist hellgelb, geruchlos und schmeckt nicht unangenehm. In der Zusammensetzung hat es Ähnlichkeit mit dem Baumwollsamenöl.

Konstanten eines Öles aus der Erythraea[5]):

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Neutralisationszahl	Maumené-Probe
Öl	0,9200	—	0/+5°	194,1	105,0	—	75,5°
Fettsäuren.	—	34,5—37°	30,5—32°	201,6	—	200,0	—

[1]) Fokin, Chem. Rev. **11**, 70 [1904].
[2]) Battaglia, Les corps gras. 1901. S. 135.
[3]) Kochs, Jahrbuch der Versuchsstation d. Kgl. Gärtnerlehranstalt für 1906—1907, Dahlem.
[4]) Milliau, Agriculture pratique des pays chauds **1904**, Nr. 16.
[5]) Suzzi, I semi oleosi e gli oli [1906], nach Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 185.
[6]) Chem. Rev. **20**, 58 [1913].

Für ein Öl anderer Herkunft wurden hingegen andere Konstanten angegeben[1]):

	Refraktion	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
Öl	55,9°	0,55	0,40	77,2
Nichtflüchtige Fettsäuren	—	—	0,50	82,9

Öl von Balanites Tieghemi.

Vorkommen: In den Samen von B. Tieghemi, Simarubaceae (nach Engler Zygophyllaceae) zu 2%, auf die Kerne bezogen 10%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl gibt 92,5% unlösliche Fettsäuren, die bei 35° schmelzen. Sie setzen sich aus 37% gesättigten und 63% ungesättigten Säuren zusammen[2]). Die Säurezahl einer Ölprobe war 9,4.

Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,908	bis —3° flüssig	6,0	121,0

Ritterspornöl.[3])

Vorkommen: In den Samen von Delphinium elatum zu 36,6%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl zeigt bitteren Geschmack. Es enthält Linolsäure, aber keine Linolensäure.

	Spez. Gewicht bei 20°	Refraktometer	Säurezahl	Jodzahl
Öl	0,921	70—72°	—	—
Fettsäuren	0,8915	56,6°	191,8	108,2

Ranunculaceenöl.[4])

Vorkommen: In den Samen der Ranunculaceen R. auriconus und R. ceratocephalus zu ca. 35%.

Darstellung: Extraktion mit Äther und Ausblasen des ätherischen Öles mit Luft oder Dampf.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist ein wenig dunkel gefärbt; infolge einer Beimengung von ätherischem Öl ist es leicht trocknend; auf Glasplatten gestrichen trocknet es in 10 Tagen unter 14,8% Gewichtszunahme. Vom ätherischen Öl vollständig befreit, oxydiert es sich bedeutend schwerer.

Eine Probe zeigte die Säurezahl 3,1.

Verseifungszahl	Jodzahl
178,3	80,1

---

[1]) Dasselbe wird als Öl des Mkongabaumes, „Balamites aegyptica", bezeichnet. Arnold, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. **23**, 391 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1920.

[2]) Hébert, Bulletin de la Soc. chim. de France [4] **9**, 662 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 477.

[3]) Fokin, Chem. Rev. **11**, 70 [1904].

[4]) Lidow, Seifensiederztg. **40**, 720 [1913].

Hickorynußöl.[1])

Vorkommen: In den Früchten von Carya ovata und Carya amara zu 65—70%.

Darstellung: Durch Pressung und Extraktion.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kalt gepreßtes Öl ist klar, zeigt helle, an italienisches Olivenöl erinnernde Farbe und angenehmen charakteristischen Geruch und Geschmack. Heiß gepreßtes Öl ist ziemlich dunkel gefärbt. Eine Unterscheidung der Öle von beiden Varietäten durch Analyse ist nicht möglich. Das Öl ist halbtrocknend.

Spez. Gewicht bei 24°	Brechungsindex bei 20°	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,9119	1,4699	95,6—95,7	189,6—190	0,47—0,48	105,2—106,8

Zu den halbtrocknenden Ölen gehören ferner: Mabea-, Croton-, Quitten-, Apfel- und Birnensamenöl, die in Bd. III unter den nichttrocknenden Ölen angeführt sind.

Nichttrocknende Öle.

Traubenkernöl (Bd. III, S. 74).

Wie die älteren Angaben, so widersprechen sich auch die Resultate der neueren Untersuchungen des Öles.

In einer Ölprobe wurden neben 0,57% Phytosterin, Schmelzp. 132—133°, und 8,90% Glycerin 13% feste und 80% flüssige Säuren gefunden; von den Säuren wurden Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol- und Erucasäure identifiziert[2]). Eine andere Probe von Traubenkernöl zeigte folgende Zusammensetzung[3]):

54 % „Linolen",
34,5% Olein,
7,9% Palmitin,
0,9% Stearin,
0,6% freie Säuren.

Oxysäuren wurden in keinem Falle gefunden. Trotzdem wies die erste Probe die Acetylzahl 143,1 auf, welche Zahl mit dem von Horn für die Fettsäuren angegebenen Wert von 144,5 übereinstimmt. Es scheint demnach, daß die hohen Acetylzahlen auf methodischen Fehlern der Analyse nach Benedikt-Ulzer beruhen, wie schon Lewkowitsch annimmt[4]).

Pfirsichkernöl[5]) (Bd. III, S. 83).

Ein Öl von unzweifelhafter Reinheit gab bei der Destillation der Fettsäuren unter 40 mm Druck 6 Fraktionen. Refraktion der Fraktionen (Zeiss) 46,0—57,0, Refraktion des Rückstandes 86,5. Jodzahlen der Fraktionen 85,2—97,5, Jodzahl des Rückstandes 129,6. Nach der Destillation mit Wasserdampf gab nur der Rückstand die Biebersche Reaktion.

Neue Konstanten:

	Brechungsindex Nd	Brechungsindex Ng	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Wahre Acetylzahl	Shrewsbury-Knappsche Zahl
Öl..........	1,4717 bei 20°	1,4838 bei 20°	2,6	0,8	12,28	22,0
Fettsäuren ..	1,4645 bei 25°	1,4762 bei 25°	—	—	—	—

Die übrigen Konstanten wurden bestätigt.

[1]) Peterson u. Bailey, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5, 739 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1506.

[2]) Paris, Staz. sperim. agrar. ital. **44**, 669 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 40.

[3]) U. S. Dept. Agric., Bureau of Plant Industry Bull. 276; Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 346 [1913].

[4]) Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 319.

[5]) Ross u. Race, The Analyst **36**, 263 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 383.

Mandelöl[1]) (Bd. III, S. 83).

Die Fettsäuren eines Öles von unzweifelhafter Reinheit gaben bei der Destillation unter 40 mm 6 Fraktionen. Refraktion der Fraktionen (Zeiss) 44,0—55,5, des Rückstandes 82,0. Jodzahlen der Fraktionen 82,9—96,7, Jodzahl des Rückstandes 119,3.

Neue Konstanten:

	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Wahre Acetylzahl	Shrewsbury-Knappsche Zahl
Öl.......	2,6	0,6	9,67	18,7

Die übrigen Konstanten wurden bestätigt.

Canariöl (Bd. III, S. 87).

Die Fettsäuren einer Ölprobe bestanden annähernd aus 44,6% Palmitin- und Stearinsäure, 43% Öl- und 12,5% Linolsäure[2])[3]). Die Angabe, daß auch Myristinsäure vorkommt[4]), bedarf der Prüfung.

Die Samen von Canarium polyphyllum geben, entschält, bei der Extraktion mit Äther 68,2% Öl, dessen Kennzahlen von denen des Öles von Canarium commune wenig abweichen[5]).

Brechungsindex bei 21°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
1,4750	30°	19—20°	200,2	4,41	59,7

Hartriegelöl (Bd. III, S. 87).

Das Öl ist in heißem Äther löslich, in kaltem Äther unlöslich. Zur qualitativen Unterscheidung von Olivenöl (Nachweis in diesem) werden 5 ccm Öl mit 1 ccm 1 proz. Agarlösung in Salpetersäure (1,40) vorsichtig erwärmt; nach dem Abkühlen wird die Ölschicht gelbrot. die Säureschicht strohgelb[6]).

Die Frucht von Cornus paniculatum enthält ein cocosnußähnliches Öl[7]).

Erdnußöl (Bd. III, S. 88).

Zusammensetzung: Das Arachisöl und die aus demselben bei 0° abgeschiedene sog. Arachismargarine sind gleich zusammengesetzt. Sie enthalten neben Lignocerin- und Arachinsäure noch Palmitin-, Öl- und Linolsäure, aber keine Stearinsäure und keine Hypogäasäure[8]).

Die Lignocerin- und Arachinsäure betragen etwa 5% der Fettsäurenmenge[9]); die ungesättigten Fettsäuren sollen etwa 70% Ölsäure enthalten. Von den übrigen 30% bildet die Linolsäure nur einen Teil[10]).

Reaktionen: Erdnußöl gibt mit Sergerschem Reagens eine Blaufärbung[11]). Die kritische Lösungstemperatur in gleicher Gewichtsmenge Anilin-Äthylalkohol [1 : 4] = 42,6 bis 43,4°[12]).

---

1) Ross u. Race, The Analyst **36**, 263 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 383.
2) Pastrovich, Chem.-Ztg. **31**, 782 [1907].
3) Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 314.
4) Oudemans, Journ. f. prakt. Chemie **81**, 356 [1860]; **99**, 409 [1866].
5) Krause, Tropenpflanzer **17**, 3. Heft; Chem. Rev. **20**, 111 [1913].
6) Grimaldi, Staz. sperim. agrar. ital. **44**, 291 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 397.
7) Sheets, Chem. News **103**, 172 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1865.
8) Hans Meyer u. Beer, Chem.-Ztg. **37**, 727 [1913].
9) Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. **1898**, 1124.
10) Farnsteiner s. Lewkowitsch, Technology 2. ed. **2**, 248.
11) Serger, Chem.-Ztg. **35**, 581 [1911].
12) Duperthuis, Mitteil. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **2**, 65 [1911].

Teesamenöl (Bd. III, S. 91).

Die meisten für das Samenöl von Thea sinensis angegebenen Kennzahlen wurden bestätigt und folgende neue Konstanten bestimmt[1]).

Brechungsindex bei 20°	Reichert-Meißl-Zahl	Spez. Gewicht bei 99° (Fettsäuren)
1,4707	0,66	0,8445

Das Öl enthält 95,6% unlösliche Fettsäuren (samt dem Unverseifbaren) die bei 38,5° schmelzen[1]). Nach der älteren Angabe von Wijs liegt der Schmelzp. bei 10—11°.

Das Öl der Samen von Thea japonica Nois (Camellia japonica L.) wurde genauer untersucht und als

Tsubakiöl

beschrieben[2]).

Vorkommen: In den Samen des Tsubakibaumes, Thea japonica Nois (Camellia japonica L.) zu 37,6—38,8%; die Kerne allein enthalten 64,3—66,4% Öl.

Darstellung: Die an der Sonne getrockneten Samen werden zerquetscht (manchmal vorher entschält), gedämpft und zweimal ausgepreßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus frischen Samen gepreßtes Öl ist mattgelb, fast geruchlos und zeigt milden, angenehmen Geschmack. Es erstarrt vollständig bei —15°, wird bei der Valentaschen Probe bei 81° ranzig und erstarrt bei der Elaidinierung in 2 Stunden (nach 24 Stunden ist die Masse sehr hart). Das Öl enthält 95,5% unlösliche Fettsäuren und Unverseifbares. Das mittlere Mol.-Gewicht der Fettsäuren ist 284; sie bestehen (nach der Bleisalzmethode bestimmt) aus 7% fester und 93% flüssiger Fettsäure; die letztere ist anscheinend nur Ölsäure (innere Jodzahl 89). Kaltgepreßte Öle zeigen die Säurezahlen 1,6—2,7.

	Spez. Gewicht	Brechungsindex bei 20°	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9159	1,4682	—	190,6		80,3	
				bis	0,5	bis	—
	0,9163	1,4691		192,6		81,3	
	bei 15,5°						
Fettsäuren.	0,8402	—	22°	—	—	83,7	197
	bei 100°						

Das als Sasanquaöl beschriebene Öl der Samen von Thea sasanqua Nois (Camellia sasanqua Thumb) ist von Tsubakiöl nur durch die Biebersche Reaktion zu unterscheiden[3])

Pistacienöl[4]) (Bd. III, S. 93).

Die frischen Früchte von Pistacia lentiscus enthalten 15,47% Fett.

Das aus den Schalen mit Äther extrahierte Öl ist bei Zimmertemperatur flüssig, das Öl aus den Samen fest. Es löst sich zum Teil auch in Alkohol. Ein Ölmuster enthielt 0,78% Unverseifbares (Phytosterin und Harz), gab 8,79% Glycerin, 36,0% feste Fettsäuren (Stearin- und Palmitinsäure) und 54,2% flüssige Säuren (vorwiegend Öl-, wenig Linolsäure).

Spez. Gewicht bei 15° 0,9220. Ein aus sizilianischem Samen gepreßtes Öl zeigte die Jodzahl 92,5 und den Maumené-Wert 55°. Es enthielt 81% flüssige Fettsäuren, Jodzahl 105,8[5]).

[1]) Tsujimoto, Chem. Rev. **224** [1908].

[2]) Tsujimoto, Journ. Coll. Engin. Imp. Univ. Tokyo **4**, 75 [1908], s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 264.

[3]) Tsujimoto, Journ. Coll. Engin. Imp. Univ. Tokyo **4**, 80 [1908].

[4]) Contino, Staz. sperim. agrar. ital. **44**, 950 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 502.

[5]) Fabris u. Settimj, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 267.

Akaschuöl[1]) (Bd. III, S. 93).

Die Verseifungszahl und die Jodzahl wurden beträchtlich höher gefunden als früher angegeben.

Spez. Gewicht bei 15°	Spez. Gewicht bei 100°	Refraktion	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl-Zahl
0,9184	0,8621	54,3	200,0	82,8	0,6

Spindelbaumöl (Bd. III, S. 94).

Vorkommen: Aus dem Samen und dem Arillus des Spillbaumes, Evonymus europaeus L., werden 35,2% Öl erhalten.

Darstellung: Durch Extraktion.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Eine Probe enthielt 5,83% Unverseifbares und zeigte die Säurezahl 84.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,9390	—	—10°	52	230	35,31	—	—
Fettsäuren .	—	Beginn 38° klar b. 70°	—	—	—	—	105,3	223,6

Die Samen von **E. verrucosus** enthalten 43,64% eines Öles, dessen Konstanten von denen des Öles von E. europaeus zum Teil wesentlich verschieden sind. Das Öl enthält Linolsäure, aber keine Linolensäure[2]).

	Spez. Gewicht bei 20°	Erstarrungspunkt	Säurezahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
Öl[3])	0,959 (?)	—	—	> 4	—
Fettsäuren	0,912	22—23°	198,5	—	110,6

Ximeniaöl (Bd. III, S. 95).

(Elozyöl.)

Das Öl gibt rund 96% Gesamtfettsäuren, die bei 45,5—48°[4]) [nach anderen Angaben[5]) bei 50°] schmelzen und bei 44,4° erstarren.

[Die früher für den Schmelzpunkt angegebene Zahl 52° ist der Erstarrungspunkt der Destillatfettsäuren[6])].

Die Fettsäuren enthalten etwa 75% flüssige Säuren und etwa 10% Arachinsäure[5]).

Ölproben schmolzen bei 18—22°, zeigten bei 15° spez. Gewichte von 0,9187—0,9220 und bei 40° die Brechungskoeffizienten 1,4677—1,4687.

Bei der Maumené-Probe steigt die Temperatur auf 69°. Verschiedene Konstanten des Öles sind von der Art der Gewinnung: Pressung, Extraktion mit Äther oder mit Aceton, abhängig[5]).

Öl	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl
Mit Äther extrahiert	93,86	173,2	2,45	0,12
Mit Aceton extrahiert.......	94,83	177,0	1,61	0,21
Gepreßt....................	94,75	173,6	1,72	0,14

[1]) Schenk u. Duperthuis, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **48**, 709 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 48.

[2]) Fokin, Chem. Rev. **11**, 70 [1904].

[3]) Kochs, Jahresber. d. Versuchsstat. d. Kgl. Gärtnerlehranstalt f. 1906/07, Dahlem.

[4]) Suzzi, I semi oleosi e gli olì. Milano 1906.

[5]) Schröder, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **43**, 454 [1911]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 940.

[6]) Heckel, Les graines grasses nouvelles. Paris 1902. S. 37.

[Die Verseifungszahlen stimmen mit der früher (s. Bd. III) angegebenen Neutralisationszahl der Fettsäuren (172,3) nicht vollständig überein, aber besser als die dort angeführte Verseifungszahl 183,1.]

Die Viscosität wird durch Beimengung eines kautschukartigen Stoffes, der in den (schalenfreien) Samenkernen zu 1% enthalten ist, beeinflußt; mit Aceton extrahiertes Öl hat die niedrigste, mit Äther extrahiertes die höchste Viscosität. Auch das gepreßte Öl ist bei Zimmertemperatur noch zähflüssig und fadenziehend.

Viscosität, im Englerschen Apparat gemessen:

bei 25°	bei 35°	bei 50°
19—37	11,5—22,9	6,6—11,3

Olivenöl (Bd. III, S. 96).

Entstehung: Das Öl soll ein Abfallstoff sein, der nicht durch Synthese, sondern durch Umlagerung kohlenstoffreicher Wachsverbindungen entsteht[1]). Die Bildung des Öls in den Früchten erfolgt erst, wenn diese selbst fast vollständig entwickelt sind, und zwar in 3 Phasen:

Zuerst treten Wachssubstanzen auf, hauptsächlich ein Alkohol $C_{31}H_{48}O(OH)$, Oleanol, hierauf entstehen die Fettsäuren, wobei anfangs die Leinölsäure gegenüber Ölsäure überwiegt. Zum Schlusse erfolgt erst Glyceridbildung.

Darstellung: Durch Zentrifugieren erfolgt die Trennung des Öles vom Fruchtwasser sofort und vollständig, alle Fremdkörper, Schmutz, Schleimstoffe werden entfernt. Trotz der Emulgierung mit Luft in der Ölturbine werden die Öle nicht oxydiert[2]).

	Jodzahl	Freie Säuren	Feste Glyceride
Zentrifugiertes Öl	88,7	0,53%	10,4
Nicht zentrifugiertes Öl	88,7	0,82%	10,4

Nur frische oder unter Salzwasser konservierte Früchte geben tadelloses Öl.

Mit dem Druck und der Temperatur beim Pressen wird die Farbe tiefer; Dichte und freie Säure nehmen zu, die Jodzahl ab[3]).

Analytische Methoden: Das Verhältnis zwischen Jodzahl und Bromthermalzahl zeigt die gleiche Regelmäßigkeit, wie das zwischen der Jodzahl und der Mauменéschen Probe. Öle mit den Jodzahlen 78,4—84,2 gaben die Bromthermalzahlen 13,55—14,45[4]).

Die kritische Lösungstemperatur in der gleichen Gewichtsmenge Anilin-Äthylalkohol [1 : 4] = 35,7—41,2°[5]). Mit Sergers Reagens färbt sich Olivenöl dunkelgrasgrün[6]). Zum Nachweis von Erdnußöl beobachtet man die Temperatur, bei welcher eine unter bestimmten Bedingungen hergestellte alkoholische Lösung der Fettsäuren sich infolge Krystallisation trübt[7]); bei reinem Olivenöle tritt die Trübung bei 12,8—14,3° ein, bei reinem Erdnußöl bei 40,3°.

Olivenkernöl (Bd. III, S. 101).

Das Öl enthält etwa 10% feste Fettsäuren, darunter Palmitin- und Stearinsäure, aber keine Arachinsäure. In den flüssigen Säuren findet sich neben Ölsäure eine geringe Menge Linolsäure.

Die Löslichkeit des neutralen Öles in Alkohol ist von der des Olivenöls nicht wesentlich verschieden[8]).

[1]) Scurti u. Tommasi, Sitzungsber. d. Società chim. Ital. Sect. Rom. vom 5. März 1911; Chem.-Ztg. **35**, 509 [1911].
[2]) Fleury du Sert, Seifensiederztg. **38**, 504 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 108.
[3]) O. Klein, Journ. f. Landw. **60**, 31 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1664.
[4]) Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. **1897**, 311.
[5]) H. Duperthuis, Mitteil. f. Lebensmitteluntera. u. Hyg. **2**, 65 [1911].
[6]) Serger, Chem.-Ztg. **35**, 581 [1911].
[7]) Adler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. **23**, 676 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 757.
[8]) Klein, Journ. Soc. Chem. Ind. **1898**, 1055.

Arganbaumöl[1]) (Marokkanisches Olivenöl).

Vorkommen: In den Früchten des Arganbaumes (Argania sideroxylon, Sapotaceae); die Kerne enthalten ca. 50% Öl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelb gefärbt, im Geruch und Geschmack an Erdnußöl erinnernd.

Das Öl gibt beim Schütteln mit Salpetersäure (1,4) eine carminrote, 1 Stunde lang beständige Färbung. Bei der Baudouinschen Reaktion bleibt die Salzsäure farblos, das Öl färbt sich smaragdgrün; es gibt ferner die Welmansche und die Halphensche Reaktion.

Spez. Gewicht bei 15°	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,9188	95,6	192,12	1,8	95,94

Kommt als „Marokkanisches Olivenöl" oder fälschlich als Olivenöl bezeichnet in den Handel.

Javaolivenöl (Bd. III, S. 101).

Schalen und Fruchtfleisch der sog. Javaoliven, die 17% der Samen bilden, geben bei der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff 28,6% Öl, die Kerne (53% der Samen) geben 53,6% Öl[2]). Getrocknete Samen gaben 58,7% Öl[3]). Beide Öle unterscheiden sich in der Konsistenz und in den Kennzahlen wesentlich.

Das Öl aus dem Fruchtfleisch ist teigig und wird erst bei 30° vollständig klar, das Kernöl ist flüssig und nur wenig viscos; aus den ganzen Samen gewonnenes Öl (das ca. 85% Kernöl enthält) ist flüssig, scheidet aber beim Stehen feste Anteile ab.

Das aus dem Fruchtfleisch durch Pressen erhaltene Öl ist vom extrahierten verschieden. Die Kennzahlen desselben stimmen vielmehr mit denen des extrahierten Kernöles überein.

[3])	Öl		Unlösliche Säuren				
	Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Fruchtfleischöl gepreßt	172,4	81,4	—	—	—	—	—
Fruchtfleischöl extrahiert	192,8 bis 193,8	56,5 bis 58,7	46,5°	43°	199,2	203,8	57,7
Kernöl extrahiert	173,4 bis 174,3	81,4 bis 83,1	—	—	185,6 bis 198,7	186,8 bis 190,8	—

Die Kennzahlen eines Öles aus „Javamandeln" stimmen mit den obigen nur zum Teil überein. Die Verseifungszahl von 199,3 stimmt mit der des Öles aus Fruchtfleisch, hingegen die Jodzahl von 83,0 mit der des Kernöles überein[4]).

Kaffeebohnenöl[5]) (Bd. III, S. 103).

Darstellung: Ungeröstete, größtenteils vom Caffein befreite Bohnen werden getrocknet, pulverisiert, mit Benzol erschöpft, aus der Lösung wird das Benzol abgeblasen und das Öl durch Extrahieren mit Petroläther vom Kaffeewachs getrennt. Das Rohprodukt enthält 21,2% Unverseifbares (rohes Kaffeewachs).

[1]) E. A. Sasserath, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. **20**, 749 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 583.

[2]) Bontoux, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 309.

[3]) Greshoff, Chem.-Ztg. **30**, 856 [1906].

[4]) Hooper, Annual Report Indian Museum **1907/1908**, 13.

[5]) Hans Meyer u. Eckert, Monatshefte f. Chemie **31**, 1227 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 742.

Zusammensetzung: Die Fettsäuren bestehen aus ca. 38% gesättigten und 52% ungesättigten Säuren und zwar ungefähr:

10% Carnaubasäure,
1—1,5% Daturinsäure,
25—28% Palmitinsäure,
0,5% Caprinsäure,
2% Ölsäure,
50% Linolsäure.

Stearinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Myrobalanenöl[1]) (Bd. III, S. 103).

Die Samen von Terminalia belerica enthalten 25% eines gelben Öles (auch Bahedaöl genannt), die Samen von Terminalia chebula geben 36,7% gelblich gefärbtes Öl.

Öl von	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Fettsäuren und Unverseifbares	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Titer
Terminalia belerica	0,9168 0,9193	11° 4°	94,2—93,6%	205	0,76—0,78	79 bis 85,4	38 bis 39°
Terminalia chebula	—	—	96,2%	192,6	—	87,5	—

Strychnosöl (Bd. III, S. 104).

Eine Ölprobe enthielt ca. 20% Unverseifbares und zeigte die abnorm niedrigen Konstanten: Hehner-Zahl 81 und Verseifungszahl 124,4 [2]).

Das Unverseifbare ist eine braune, nach Harz riechende Masse; die Jodzahl derselben betrug nach 3 Stunden 45,4, nach 18 Stunden 60,2, während sie bei einer früheren Bestimmung[3]) zu 89,1 gefunden wurde.

Durch Krystallisieren aus Essigsäureanhydrid wurde eine Verbindung $C_{40}H_{70}O_2$, Schmelzp. 121°, erhalten, die durch Verseifen die Verbindung (Alkohol?) $C_{38}H_{68}O$, Schmelzp. 99°, und eine Verbindung $C_{32}H_{54}O_2$, Schmelzp. 221°, gab. Durch die Salkowski-Hessesche und die Liebermannsche Reaktion wurde Phytosterin mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen.

Sapindusöl (Bd. III, S. 105).

(Seifenbaumöl.)

Die früher angegebenen Werte für die Hehner-Zahl und Verseifungszahl scheinen irrig[4]). Sie stimmen nicht mit der angegebenen Zusammensetzung der Fettsäuren (Ölsäure, Palmitin- und wenig Stearinsäure) überein.

Genauer untersucht wurde das Öl aus Sapindus trifoliatus[5]).

Das Öl enthält 1,1% Unverseifbares und gibt 93,9% unlösliche Fettsäuren. Eine Probe zeigte die Säurezahl 42,7.

	D^{100}_{15}	Schmelzpunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,8213	—	65	191,8	1,61	0,37	51,6	—
Fettsäuren .	—	54,4°	—	—	—	—	57,0	188,6

[1]) Hooper, Annual Report, Indian Museum 1907/08, 13.
[2]) Heiduschka u. Wallenreuter, Archiv d. Pharmazie 250, 398 [1912]; Chem. Centralbl. 1912, II, 1667.
[3]) Harvey u. Wilkie, Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 718.
[4]) Lewkowitsch, Technology 4. ed. 2, 332 (Tabelle).
[5]) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. 1911, I, 513.

Behenöl (Bd. III, S. 105).

Samen von Moringa oleifera aus Nord-Nigeria enthielten 33,27% Öl (auf die geschälten Kerne bezogen 36,16%).

Kalt gepreßtes Öl zeigt eine bedeutend niedrigere Säurezahl, weniger Unverseifbares und natürlich eine höhere Jodzahl als warm gepreßtes Öl.

Die Angabe, daß echtes Behenöl auch als weißliche oder gelblichweiße, bei 25° schmelzende Masse beschrieben worden sei, trifft nicht zu. Ein Fett von diesen Eigenschaften wurde zu 40% aus Behenöl (von Jamaika-Saat) durch Filtrieren bei 17° abgetrennt[1]).

Inoyöl (Bd. III, S. 107).

(Njorenjoleöl.)

Das als „Njorenjoleöl" beschriebene Fett der Früchte des Ossindingebaumes (Heimat Kamerun)[2]) ist identisch mit Inoyöl. Njore-njole sind die Kerne der Früchte von Paga (Poga) oleosa (Pogostemoneae?).

Neue Konstanten:

Brechungsindex bei 22°	Erstarrungspunkt
1,4695	—1°

Die übrigen Kennzahlen stimmen mit den schon angegebenen überein.

Carpatrochaöl (Bd. III, S. 107).

Die Verseifungszahl des Öles wurde zu 236,6, die Jodzahl zu 74,9 bestimmt[3]).

Celasteröl.

Die Samen von Celastrus Senegalensis (Heimat Erythräa) enthalten 49,7% eines Öles von folgenden Konstanten[4]):

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Neutralisationszahl	Mittleres Mol.-Gewicht
Öl	0,9435	—	—3/—6°	223,5	—	—
Fettsäuren ..	—	34—37	29—32°	189,2	188,7	296,5

Nach der niedrigen Verseifungszahl der Fettsäuren zu schließen, beziehen sich die Angaben auf die in Wasser unlöslichen Säuren und enthält das Fett größere Mengen wasserlöslicher Säuren von niedrigem Molekulargewicht.

Bärlappöl (Bd. III, S. 108).

(Lycopodiumöl.)

Das Öl gibt nur 87,6% Fettsäuren und 0,4% Unverseifbares. Es soll 81% Lycopodiumölsäure, 3,2% Dioxystearinsäure (Lycopodiumsäure), ungefähr je 1% Stearin- und Palmitin- und ca. 2% Myristinsäure enthalten[5]). Ein durch Chloroform extrahiertes Öl zeigte die Säurezahl 18,6.

	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Acetylzahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,93617	—	1,4671	195,0	7,3	44,1	81,0	—
Fettsäuren .	—	39—40°	—	—	—	—	91,8	202,0

[1]) Lewkowitsch, The Analyst 27, 343 [1903].
[2]) Brieger u. Krause, Tropenpflanzer 12, Nr. 2; Seifenfabrikant 29, 765 [1909].
[3]) Niederstadt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft 12, 144 [1903].
[4]) Suzzi, I semi oleosi e gli oli. Mailand 1906.
[5]) Rathje, Archiv d. Pharmazie 246, 699 [1908]; Chem. Centralbl. 1909, I, 196.

Carapaöl (Bd. III, S. 110).

Das Öl enthält auch Stearinsäure und, der inneren Jodzahl zufolge, entweder eine mehrfach-ungesättigte Säure oder eine einfach-ungesättigte Säure von niedrigerem Molekulargewicht als Ölsäure[1]). Die unlöslichen Fettsäuren zeigen folgende Zusammensetzung[2]).

	Kalt gepreßt	Warm gepreßt
„Flüssige" Säuren (ätherlösliche Bleisalze gebend)......	65,9 %	63,46%
„Feste" Säuren (ätherunlösliche Bleisalze gebend)......	34,1 %	36,54%
Stearinsäure..................................	13,09%	11,24%

Öl von Carapa Grandiflora.[3])

Vorkommen: In den Kernen von C. grandiflora Sprague, einer von Dawe neu entdeckten Meliaceenart. Gute Kerne geben bei Ätherextraktion ca. 30% Öl.

Darstellung: Durch Kalt- und Warmpressen bei 150 Atmosphären (warm bei ca. 70°).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das kalt gepreßte Öl ist fast weiß, mit schwach gelblichem Stich und erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur. Es gibt 94% Fettsäuren und Unverseifbares (3,75% Unverseifbares auf Öl bezogen).

Das warm gepreßte Öl ist viel dunkler, fest, gibt 92,9% Fettsäuren und Unverseifbares (1,59% Unverseifbares auf Öl bezogen). Das kalt gepreßte Öl ist zum Unterschied von gewöhnlichem Carapaöl optisch aktiv (im 100-mm-Rohr: 2° 4). Die Drehung kann durch einen harzartigen Bestandteil bedingt sein.

Öle.

	$D_{15,5}^{15,5}$	D_{40}^{40}	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
Kalt gepreßt..	0,9261	0,9171	8°	15—23°	198,1	3,75	83,7
Warm gepreßt	0,9306	0,9215	10°	20—30°	201,8	3,83	72,6

Unlösliche Fettsäuren.

	Erstarrungspunkt	Neutralisationszahl	Mittleres Mol.-Gewicht	„Flüssige" Säuren	Innere Jodzahl
Kalt gepreßt........	34,9°	202,3	277,3	72,8%	94,74
Warm gepreßt	38,9°	202,4	277,1	64,6%	94,71

Öl von Carapa microcarpa.[4])

(Kobibutter.)

Vorkommen: In den Samen von Carapa microcarpa (Meliaceae) zu 35%, in deren Kernen 50%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett enthält 92% unlösliche Fettsäuren, die bei 28° schmelzen; 55% sind ungesättigte Säuren, hauptsächlich Ölsäure, und 45% gesättigte Säuren, wahrscheinlich Palmitin-, Stearin- und Myristinsäure.

Die Säurezahl eines Musters war 8,4.

Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,895	16°	188,0	3,3	58,0

[1]) Lewkowitsch, The Analyst **34**, 10 [1909].

[2]) Die Angaben beziehen sich auf die gleichen Ölproben, deren Kennzahlen nach Lewkowitsch in Bd. III, S. 111, angegeben sind. Die übrigen daselbst angegebenen Zahlen sind nicht verläßlich, sie stimmen auch untereinander nicht überein.

[3]) Lewkowitsch, The Analyst **33**, 186 [1908].

[4]) Hébert, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **9**, 662 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 477.

Sternanisöl.[1])

Vorkommen: In den Samen von Illicium verum Hook (Ranales, Magnoliaceae) zu 20% (2,6% der ganzen Frucht).

Darstellung: Der gemahlene Samen wird mit Äther extrahiert, aus dem Ätherrückstand das ätherische Öl durch Wasserdampf entfernt, das fette Öl wieder in Äther gelöst, filtriert, eingedampft und der Rückstand bei 105° im Leuchtgasstrom getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist hellgelb gefärbt und zeigt angenehmen Geruch. Es trocknet nicht.

Die Fettsäuren bestehen angeblich aus:

45 % Ölsäure,
23,9% Linolsäure,
23,2% Palmitinsäure,
2,6% Stearinsäure.

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Hehner-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl (Hübl)
0,9264	193,8	95,2	1,4	93,1

Öl von Illicium religiosum.[1])

Vorkommen: In den Samen von Illicium religiosum Sieb (Magnoliaceae) zu 12,5% (1% der ganzen Frucht).

Darstellung: Wie beim Sternanisöl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgelb, mit grünlicher Fluorescenz, nicht trocknend.

Die Fettsäuren bestehen angeblich aus:

60,2% Ölsäure,
9,8% Linolsäure,
22,5% Palmitinsäure,
2,5% Stearinsäure.

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Hehner-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl (Hübl)
0,92947	193,4	95,0	1,5	90,6

Öl von Euphorbia gregaria.[2])

Vorkommen: In den Samen von Euphorbia gregaria Marloth (Heimat Deutsch-Südwestafrika).

Darstellung: Durch Extraktion mit kaltem Äther werden 40,84% Ausbeute erhalten, durch Kaltpressen (im Laboratorium) 20,85% Ausbeute.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das kalt gepreßte Öl ist hellgelb, schmeckt milde, aber mit kratzendem, brennendem Nachgeschmack; es erstarrt bei —7 bis —8° salbenartig und schmilzt bei 6—7° wieder auf. Es gibt 95,9% unlösliche Fettsäuren, die bei 35—37° schmelzen und bei 28—32° erstarren.

	Spez. Gewicht bei 15°	Refraktion bei 25°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl nach 18 Std.
Extrahiertes Öl ..	—	71,5	179,5	—	—	103,6
Gepreßtes Öl	0,9378	71,5	186,0	2,69	0,26	107,9

[1]) Bulir, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, 309 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1374.

[2]) Lenz, Arbeiten a. d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin **9**, 227; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1885.

Öl von Vernonia anthelmintica.[1])

Vorkommen: Die Samen der Pflanze (indisch: Vapachi, Katugerakam) geben bei der Extraktion mit Äther 18,25% Öl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das extrahierte Öl ist dunkelbraun, harzhaltig und stark riechend. Das gepreßte ist hellgelb, sehr viscos und scheidet beim Stehen Stearin ab.

Eine Probe enthielt 1,8% Unverseifbares und gab 91,6% unlösliche Fettsäuren, die bei 35,6° schmolzen. Die Säurezahl wurde zu 58,2 gefunden.

	Spez. Gewicht bei 15°	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,8835	67,5	202,9	7,9	0,35	71,0	—
Fettsäuren..	—	—	—	—	—	73,4	195,1

Castilladistelsamenöl.[2])

Vorkommen: In den Samen der Castilladistel, Cynara carduncułus (Compositen) zu 15—18%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelb gefärbt, angenehm riechend, wie Olivenöl schmeckend. Die Fettsäuren schmelzen bei 11—17°.

Eine Probe zeigte die Säurezahl 3,8.

Spez. Gewicht bei 15°	Oleorefraktometer	Brechungsindex bei 25°	Maumené-Probe	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
0,923	+25°	1,4732—33°	58,5°	83,12	187,7	97,79

Öl von Psoralea corylifolia.[1])

Vorkommen: In den Samen der Pflanze (Papilionatae, Leguminosae) (der sog. Bawchansaat) zu 20%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das extrahierte Öl ist rötlichbraun, dickflüssig und hat aromatischen Geruch. Das gepreßte Öl ist hellbraun, klar und scheidet beim Stehen Stearin ab. Es enthält 1,73% Unverseifbares und gibt 88,3% unlösliche Fettsäuren, die bei 32,8° schmelzen. Eine Probe zeigte die Säurezahl 39,18.

	D^{15}_{15}	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Öl	0,8756	71,5	204,6	6,9	0,71	79,9	—
Fettsäuren	—	—	—	—	—	83,0	192,4

Öl von Chrysophyllum d'Adzopé.[3])

Vorkommen: In den Samen der Pflanze, einer Sapotacee, zu 2,5%; die Kerne allein enthalten 10%.

Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
0,907	4°	92,0	184,4	88,0	35°

1) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.
2) Lavalle, Annales de la Soc. Argentina **71**, 225 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 269.
3) Hébert, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **9**, 662 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 477.

Öl von Saccoglottis Gabonensis.[1])

Vorkommen: In den Samen von Saccoglottis Gabonensis, Baill. (Humiriaceae). Die Kerne der Samen enthalten 54% Öl.

Spez. Gewicht bei 15°	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,900	—2°	188,0	5,5	85,8

Feste Pflanzenfette.

Palmöl (Bd. III, S. 113).

Das Palmöl enthält keine Heptadecylsäure. Die als solche angesehene Substanz ist ein Gemisch von Palmitinsäure mit Fettsäuren von höherem Molekulargewicht, das in Fraktionen mit den Schmelzp. 57—68,5° und den Mol.-Gewichten 273—288 zerlegt werden konnte [2]).

Die Ölausbeuten des Fruchtfleisches der Varietäten von Elaeis nigrescens und Elaeis virescens schwanken zwischen 41—63%, die der ganzen Früchte zwischen 16—56%.

Am ölärmsten sind E. sempernigra, E. communis und E. vulgaris, am ölreichsten E. pisifera.

Das Öl der Varietät E. repanda gilt bei den Eingeborenen als giftig.

Die Konstanten der Öle stimmen überein[3]).

An der Goldküste kommen 9 Palmvarietäten vor, die sich sowohl botanisch genau unterscheiden, als auch im Ölgehalt der Früchte differieren[4]):

Abe-tuntum: rötlichschwarze Früchte mit . . . . . 13,7% Öl
Abe-pa: rotweiße Früchte mit . . . . 11,2% „
Abe-dam: gelblichrote Früchte mit . . . . 11,2% „
Abobo-be: rötlichschwarze Früchte mit . . . . 19,3% „
Abe-fita[5]): weißschwarze Früchte mit . . . . 15% „
Abubu-be: ähnlich Abobo-be . . . . 25% „
Adi-be: ziegelrote Früchte mit . . . . 28% „
Abe-ohene: hellrote Früchte mit . . . . 15% „

Chinesischer Talg (Bd. III, S. 120).

(Stillingiatalg.)

Darstellung: Die den Samen bedeckende Talgschicht wird durch Dampf abgeschmolzen. Das erhaltene Fett trennt man durch Pressen in Stillingiatalg und Stillingiaöl[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Belliersche Probe verläuft negativ.

Zwei Proben von raffiniertem Fett zeigten die Refraktion bei 40° : 46,7 und 47,1 und die Polenske-Zahlen 0,5—0,6[7]).

Borneotalg (Bd. III, S. 122).

(Enkabangtalg [Bd. III, S. 142].)

Das auch als Enkabangtalg bezeichnete Fett der Samen von Shorea Ghysbertiana wird wie die Samenfette anderer Dipterocarpeen als Borneotalgsorte betrachtet. Borneotalg gibt die Belliersche Reaktion.

Der Säuregrad schwankt von 1,0—78,0, der Gehalt an Unverseifbarem von 0,5—1,9[7]).

---

1) Hébert, Bull. de la Soc. chim. [4] 9, 662 [1911]; Chem. Centralbl. 1911, II, 477.
2) Holde, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft 38, 1257 [1905].
3) Hébert, Bull. de la Soc. chim. France [4] 9, 1083 [1911]; Chem. Centralbl. 1912, I, 421.
4) Evans u. Anderson, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. 2, 801.
5) Gibt ein gelbgefärbtes, von den Handelsprodukten sehr verschiedenes Öl.
6) Seifert, Seifensiederztg. 40, 418 [1913].
7) Spriukmeyer u. Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 23, 581; Chem. Centralbl. 1912, II, 374.

Sioerfett.

Unter diesem Namen wurde ein dem Borneotalg sehr ähnliches Fett beschrieben, das in den Samen von Scaphium lanceatum Miqu. (syn. Xanthophyllum lanceatum, J. J. S.) zu 39,17% enthalten ist[1]).

Das Fett ist durch Chlorophyll grüngefärbt; es ist bei 28° halbfest, bei 48° klar geschmolzen. Die untersuchte Probe zeigte die Säurezahl 12,2.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungzahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht
Fett	48°	15°	198,5	0	36,6	—
Fettsäuren	54°	51,5°	—	—	—	268

Sheabutter (Bd. III, S. 125).

Die Menge des Unverseifbaren beträgt ca. 4—10%, dasselbe soll den kautschukähnlichen Geruch und Geschmack bedingen[2]). Die Belliersche Probe verläuft negativ.

11 Proben Rohfett zeigten Refraktionen (bei 40°) von 57,7—60,7.

Die Reichert-Meißl-Zahl wurde zu 1,25, die Polenske-Zahl zu 0,55 gefunden.

Adjabbutter (Bd. III, S. 126).

Die Angaben für Adjabbutter (l. c.) sind die gleichen wie die für Njavebutter (Bd. III, S. 140).

Beide Fette sind identisch. Sie stammen von Mimusops Njave = M. Djave, = Bassia Djave, de Lanessan = Bassia toxisperma, Raoul = Baillonella toxisperma, Pierre = Tieghemella Jollyana, Pierre (Sapotaceae).

Illipetalg (Bd. III, S. 127).

Als Illipetalg wird meistens nicht das Fett aus den Samen von Bassia latifolia, Roxb. = Illipe latifolia, Roxb. bezeichnet, sondern das Samenfett von Bassia longifolia = Illipe malabrorum. Zur Übereinstimmung mit Bd. III, S. 127 sind jedoch im folgenden die auf das Fett von B. latifolia bezüglichen Angaben angeführt.

Die Bellier sche Reaktion ist unentschieden[3]).

Die Konstanten werden bestätigt[3])[4])[5]), ebenso, daß die Fettsäuren zu etwa $^2/_3$ ungesättigt und zu $^1/_3$ gesättigt sind[4])[6]). Die gesättigten Säuren enthalten 13—25% Stearinsäure, die bei 66,9° schmilzt[4]), und keine Arachinsäure.

Das Öl soll nur wenig Palmitinsäure enthalten[6]).

[4])	Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht
Gesamtfettsäuren	48,3°	189,9	48,54 [7])	295,2
„Flüssige" Säuren	34,4°	177,6	81,08	315,7

Mowrahbutter (Bd. III, S. 127).

Als solche wird zumeist nicht das Samenfett von Bassia longifolia L. = Illipe mellabrorum (malabrorum) König bezeichnet, sondern das Fett von B. latifolia (vgl. Illipetalg).

---

[1]) Gorter, Archiv d. Pharmazie **249**, 481 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1738.

[2]) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Chem. Centralbl. **1912**, II, 374; s. auch Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 436.

[3]) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 581; Chem. Centralbl. **1912**, II, 374.

[4]) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.

[5]) Chem.-Ztg. **35**, 77 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 749.

[6]) Pelly, Journ. of Soc. of the Chem. Ind. **31**, 98 [1912].

[7]) Die Jodzahl wird auch zu 56,6 angegeben: Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 431.

Die folgenden Angaben beziehen sich jedoch zur Übereinstimmung mit der Bezeichnung in Bd. III auf das Fett von Bassia longifolia.

Das Fett soll aus 60% Olein und Linolein (im Verhältnis 6 : 1) und 40% Stearin und Palmitin bestehen[1]).

Nach anderen Angaben enthalten die Fettsäuren 12—20% Stearinsäure (Schmelzp. 67,2°), keine Arachinsäure und nur 20,5% flüssige Säuren[2]); die Hauptmenge der ungesättigten Säuren müßte demnach in Anbetracht der hohen Jodzahl des Öles fest sein.

„Flüssige" Fettsäuren[2]).

Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht
30,2	173,8	87,33	322,7

Die übrigen Konstanten wurden bestätigt.

Phulwarabutter (Bd. III, S. 128).

Die neuen Angaben über die Zusammensetzung des Fettes widersprechen einander. Nach der einen[3]) bestehen die Fettsäuren aus Arachin-, Stearin- und Ölsäure und etwas Palmitinsäure, nach einer anderen enthält das Öl, abgesehen vom Unverseifbaren, 46% Olein und 54% Palmitin[1]). Die Abwesenheit von Arachinsäure wird bestätigt[2]).

Die analytischen Angaben von Crossley und Le Sucur werden im wesentlichen bestätigt[2])[3]). (Die in einem Fall gefundene Jodzahl von 65[3]) stimmt jedoch weder mit allen übrigen Jodzahlen, noch mit dem Verhältnis von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.)

Die Kennzahlen schwanken um mehrere Einheiten, da durch schärferes Trocknen der Nüsse Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl und Reichert-Meißl-Zahl der Fettsäuren sinken, während der Schmelzpunkt steigt[3]).

Neue Konstanten[2]):

Fett			Fettsäuren		
Butterrefraktometer bei 40°	flüchtige unlösliche Fettsäuren in ccm $^1/_{10}$n-KOH	Jodzahl des Unverseifbaren	Neutralisationszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl
44,0	0,54	77,24	195,9	281,9	38,4

Fett von Bassia Malebarica.

Vorkommen: In den Samen von B. Malebarica (Iupa), Sapotaceae.

Das Fett enthält 2,5% Unverseifbares (mit der Jodzahl 58,5) und 94% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 291,9, darunter keine Arachinsäure[4]).

Eine Probe zeigte die Säurezahl 12,1.

	D_{15}^{100}	Schmelzpunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
Fett	0,8586	—	53,0	187,2–188,5	1,35	0,55	63,6
Fettsäuren.	—	45,8	—	—	—	—	59,5

Ketiauroöl (Bd. III, S. 130).

(Ketiaufett, Katiaufett.)

Das als Katiaufett bezeichnete Fett der Samen von Bassia Mottleyana C. B. Clarke, Sapotaceae, scheint mit dem Ketiauroöl oder Ketiaufett von Payena bankensis, Burck. identisch. Die Kerne (68% der Samen) geben bei der Extraktion 51,3% Fett[5]).

[1]) Pelly, Journ. of Soc. of the Chem. Ind. **31**, 98 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1730.
[2]) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.
[3]) Hébert, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 959 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 44.
[4]) Kesava-Menon, Journ. of Soc. of the Chem. Ind. **29**, 1428 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.
[5]) Chem. Revue **20**, 58 [1913].

Das Fett ist gelb gefärbt und zeigt pastenartige Konsistenz. Es gibt 96% unlösliche Fettsäuren, die zu etwa $^3/_4$ aus Ölsäure, zu $^1/_4$ aus Stearin- und wahrscheinlich auch Palmitinsäure bestehen dürften.

Eine Probe zeigte die Säurezahl 77,9.

$D^{100}_{15,5}$	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,855	36,4°	191,0	0,8	65,0

Payenaöl.

(Kansiveöl.)

Vorkommen: In den Samen des „Kansive"-Baumes Payena oleifera, syn. Bassia oleifera, Sapotaceae.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl gibt ca. 92% unlösliche Fettsäuren (samt Unverseifbarem), die bei 40° schmelzen, davon 2% Unverseifbares mit der Jodzahl 50,8. Von den Säuren sind 35% fest, d. h. solche, deren Bleisalze in Äther unlöslich sind. Der Schmelzpunkt derselben ist 55° [1]). Arachinsäure und Stearinsäure wurden nicht gefunden [2]).

Verschiedene Proben zeigten Säurezahlen von 26,2—54,0.

Kennzahlen [2]):

	Spez. Gewicht bei 15°	Butter-refraktometer	Verseifungs-zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl	Neutrali-sationszahl
Fett........	0,8685	56,5	184—185	1,86	0,50	58,6	—
Fettsäuren ..	—	—	—	—	—	59,0	192,2

Die Verseifungszahl wird auch — anscheinend zu hoch — mit 198,9, die Jodzahl zu 63,4 angegeben.

Tulucunaöl (Bd. III, S. 133).

Die bisher zweifelhaften Konstanten des Fettes wurden neu bestimmt [3]) und zum Teil von den früheren Angaben wesentlich abweichend gefunden. Die untersuchten Rohfette zeigten Säuregrade von 27,6—134,5.

	Refrakto-meter bei 40°	Nach Polenske Schmelz-punkt	Nach Polenske Erstarrungs-punkt	Ver-seifungs-zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
Rohfett, 2 Proben	50—53	37,5°	32,3°	195,1	2,53	0,4	58,9
Raffiniertes Fett, 1 Probe	51,7	—	—	194,8	2,30	0,5	64,9

Chaulmugraöl (Marottyöl) (Bd. III, S. 134).

Das Öl aus dem Samen von Taraktogenos Kurzii King (Hydnocarpus Kurzii Warburg) ist nach Thoms und Müller [4]) identisch mit dem sog. Marottyöl. Die Identität beider Öle wurde festgestellt, indem in beiden die Chaulmugrasäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Schmelzp. 68,5—69,5, und in geringerer Menge auch Hydnocarpussäure, $C_{16}H_{28}O_2$, Schmelzp. 60°, nachgewiesen wurde.

Die analytischen Angaben, die Thoms und Müller [4]) und F. Knorr [5]) für Marottyöl machen, stimmen mit den bereits bekannten Konstanten innerhalb der üblichen Grenzen überein.

Das Öl ist außer in den gebräuchlichen Fettlösungsmitteln auch in Methyl- und Amylalkohol leicht löslich und löst sich zum Teil in Aceton und Essigsäureanhydrid.

Von den Fettsäuren sind 61,6% gesättigt [5]).

[1]) Hooper, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 800.

[2]) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.

[3]) Sprinkmeyer u. Dietrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 581; Chem. Centralbl. **1912**, II, 374.

[4]) Thoms u. Müller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, 226 [1911].

[5]) Knorr, Österr. Chem.-Ztg. [2], **15**, 103 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1799.

Das Öl wird von den genannten Autoren für identisch mit Cardamomöl (s. daselbst) gehalten, das infolge Verwendung als Speisefett mehrere Krankheits- und Todesfälle hervorrief; (Chaulmugrasäure und Hydnocarpussäure, sowie ihre Ester und Natronsalze wirken bekanntlich stark toxisch). Nach Collin[1]) war jedoch dieses giftige Fett Hydnocarpusöl von Hydn. Wightiana[1]).

Hydnocarpusöl[2]) (Bd. III, S. 135).

Der Gehalt des Öles an Hydnocarpus- und Chaulmugrasäure wurde bestätigt. Das Öl enthält auch noch eine dritte homologe Säure: $C_{14}H_{24}O_2$ (Jodzahl 140,7, $[\alpha]_D = +56,1°$)[3]). Hingegen enthält das Öl zum Unterschied von Chaulmugra- und Lukraboöl keine Palmitinsäure, wohl aber Säuren der Linol- oder Linolensäurereihe und flüchtige Fettsäuren (Essigsäure und Buttersäure?). Das Unverseifbare enthält ein bei 136° schmelzendes Phytosterin. Fett und Fettsäuren werden bei höherer Temperatur oxydiert. Die mittels Kaliumpermanganat erhaltenen Oxysäuren (Schmelzp. 61,5°) sind ungiftig und optisch-inaktiv, ebenso die Bromadditionsprodukte. Die physiologische Wirkung von Hydnocarpus- und Chaulmugrasäure ist demnach von der Gegenwart einer Äthylenbindung abhängig. Die Reizwirkung scheint auf Sauerstoffentziehung zu beruhen.

Verschiedene Ölproben zeigten Säurezahlen von 9,3—20,5.

Das Öl färbt sich mit konz. Schwefelsäure grün. Neuere analytische Angaben weichen zum Teil von den früheren ab.

Refraktometer bei 25°	Refraktometer bei 40°	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl	Reichert-Meißl-Zahl
78,6—81,3	70,1—72,6	18°	202,6—205,8	92,4—96,9	7,6	0,86

Makulöl (Bd. III, S. 136).

Nach Grimme[4]) ist dieses Öl aus den Samen von Hydnocarpus venenata, Gärtn. identisch mit dem Cardamomöl oder „Moratti"- (Marotty-) Fett. Die Verwechslung der Öle von Hydnocarpusarten (H. Wightiana und H. venenata) mit Cardamomöl ist nach Lendrich und Koch auf die auffallende Ähnlichkeit in der äußeren Form der Ceylon-Cardomomen mit den betreffenden Hydnocarpusfrüchten zurückzuführen[5]).

Das untersuchte Öl enthielt 4,33% freie Säuren (als Ölsäure berechnet).

Spez. Gewicht bei 20°	Refraktometer bei 25°	$[\alpha]_D$	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,958	78,6	+74,8°	22—24°	204,6	1,18	96,8

Fett von Hydnocarpus alpina.[6])

Das Fett ist bei gewöhnlicher Temperatur butterschmalzartig, hellgraugelb gefärbt, im geschmolzenen Zustand goldgelb. Es ist geruchlos und ebenso giftig wie die anderen Hydnocarpusfette.

Eine Probe zeigte die Säurezahl 5,6.

Refraktometerzahl bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	$[\alpha]_D^{20}$	Verseifungszahl	Jodzahl
76,2	67,5	+49,0	209,06	84,5

[1]) Collin, Annales des Falsifications **4**, 67 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1312.

[2]) Lendrich, Koch u. Schwarz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, 441 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1953; s. auch Collins, Annales des Falsifications **4**, 67 [1911]; Chem. Centralbl. 1911, I, 1312.

[3]) Power u. Barowcliff, Journ. Chem. Soc. **87**, 884.

[4]) Grimme, Chem. Revue **18**, 133 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 368; vgl. Voigt, Jahresber. d. Vereins f. angew. Botanik **8** [1911].

[5]) Lendrich u. Koch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, Heft 8.

[6]) Lendrich u. Koch, Chem. Centralbl. **1911**, II, 1954; s. auch Grimme, Chem. Centralbl. **1911**, II, 368

Pitjungöl (Bd. III, S. 136).

Die Samen des echten Pangibaumes, Pangium edule Reinv. (syn. Hydnocarpus edulis Petm.) enthalten etwa 50% Öl. Dasselbe enthält 65% flüssige und 35% feste Anteile [1]). Die Fettsäuren schmelzen bei 44,4°.

Konstanten [2]):

Spez. Gewicht bei 15°	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,937	70—78°	178—183	89—94

Cardamomfett.

Vorkommen: In den Malabar-Cardamomen, den Samen von Elettaria cardamomum White et Maton (Zingiberaceae) [3]) und in den Samen des kleinen Cardamoms, Cardamomum minus [4]). In den letzteren, die etwa 75% der Gesamtfrucht betragen, ist es zu 10% enthalten. Daneben enthält der Samen ein ätherisches Öl von betäubendem Geruch, das durch Wasserdampf ausgetrieben wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett zeigt palmkernölähnliche Konsistenz und gelbgrünliche Färbung [4]). Der Geruch des Rohöles ist ranzig und zugleich an Kakaobohnen erinnernd. Das raffinierte Fett ist farb- und geruchlos. Reines frisches Fett löst sich in 3 Vol. 70proz. Alkohol, etwas älteres noch in 4 Vol. [3]).

Das Öl ist optisch-aktiv. Die Drehung von Ölproben aus Ceylon-Cardamomen betrug bei 25° + 22,2—40° [3]). Das Öl ist giftig; der Genuß von 3 g bewirkt schon Vergiftungserscheinungen. Durch Behandeln mit überhitztem Dampf oder wasserentziehenden Mitteln läßt es sich nicht entgiften [5]) [6]).

Eine Probe enthielt 0,35% Unverseifbares; verschiedene Proben wiesen 4,5—13% freie Säuren auf.

	Spez. Gewicht bei 15°	Refraktometer bei 40°	Schmelzpunkt (Capill.)	Erstarrungspunkt	Hehner-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Öl von Cardamomus minus [4])	0,903	—	24,5°	17,8°	95,0	3,6	206	92
Fettsäuren desselben [4])	—	—	47,5°	36,9°	—	—	Säurezahl 215	96
Cardamomusöl nicht bekannter Provenienz	—	70,5	—	—	—	—	207,2	92,3
Dasselbe raffiniert [6])	—	64,5	—	—	—	—	210,7	77,1

Die Kennzahlen sind denen des Makulöles von Hydnocarpus ven. so ähnlich, daß eine Verwechslung in dem einen oder anderen Falle möglich ist.

Vielfach wird auch das Marottyöl (Chaulmugraöl) und andere Hydnocarpusöle als Cardamomfett bezeichnet, so von Plucker [7]), Grimme [8]), Eisenstein [9]). Die betreffenden analytischen Angaben stimmen weniger gut überein. Die Verwechslung beruht nach Koch und Lendrich [10]) darauf, daß die Ceylon-Cardamomen den Hydnocarpussamen außerordentlich ähneln.

---

[1]) Grimme, Chem. Revue **18**, 158 [1911].
[2]) Wijs, Vetten, Olien en Wassen, S. 1—50; nach Grimme, l. c.
[3]) Beringer, Midl. Drug, Pharmaz. Revue **46**, 6 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 922.
[4]) Aug. Luhn & Co., Seifensiederztg. **37**, 1460 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 504.
[5]) Aug. Luhn & Co., Seifensiederztg. **38**, 51 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 676.
[6]) Litterscheid, Chem.-Ztg. **35**, 9 [1911].
[7]) Plucker, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 257 [1911].
[8]) Grimme, Chem. Revue **18**, 133 [1911].
[9]) Eisenstein, Österr. Chem.-Ztg. [2] **15**, 131; Chem. Centralbl. **1912**, II, 391; vgl. auch Thoms u. Müller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, 226 [1912]; ferner Seifensiederztg. **37**, 1425 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 504.
[10]) Koch u. Lendrich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, Heft 8 [1912].

Fett von Oncoba echinata.[1])

Vorkommen: In den Samen von Oncoba echinata, Flacourtiaceae, „Gorlisamen" zu 47%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett ist hart, opak, weiß; es wird oberhalb 35° flüssig, aber erst bei 45° klar. Die Fettsäuren bestehen aus 87,5% Chaulmugrasäure und 12,5% einer flüssigen Säure, deren Jodzahl (unrein) 122 ist.

Eine Probe enthielt 1,5% Unverseifbares und zeigte die Säurezahl 4,5.

Spez. Gewicht	$[\alpha]_D^{17}$	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,989	+48,8.	96,5	192,4	0	99,7

Gambogebutter (Bd. III, S. 137).

In den Samen von Garcinia morella Desrouss. (Indien, Ceylon), der sog. Gurgisaat. Eine andere Garcinavarietät (Garcinia sp.?) liefert die Murgasamen, die ein sehr ähnliches Fett geben[2]).

Die Fette enthalten ungefähr 95% unlösliche Fettsäuren (einschließlich Unverseifbarem), die hauptsächlich aus Öl- und Stearinsäure neben wenig Palmitinsäure bestehen. Die Fettsäuren der „Murga"-Butter enthalten ca. 30% Stearinsäure, woraus geschlossen wurde, daß das Fett vorwiegend aus Stearodiolein besteht[3]).

Konstanten[3]):

aus	Fette					Fettsäuren	
	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Schmelzpunkt	Jodzahl
Murgasamen	0,900	37°	198,2	0,69	53,7	56°	56,4
Gurgisamen	0,902	33,5°	194,7	0,62	55,5	55°	57,8

Die Säurezahl von Murgafett wurde zu 3,5, die von Gurgifett zu 13,8 gefunden.

Kanyabutter (Tamabutter) (Bd. III, S. 137).

Die Angaben, daß die Fettsäuren nur 10% ungesättigte Säuren enthalten[4]), ist mit der Jodzahl unvereinbar.

Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
0,899	32°	95,2	193,0	0,3	68,5	60°

Zuckerrübenfett.[5])

In den Rüben von Beta vulgaris enthalten. Durch Hydrolyse des ätherischen Extraktes trockener Rüben erhält man 8,7% Palmitinsäure, 36,1% Ölsäure, 18,6% Erucasäure und zwei neutrale Stoffe in kleinen Mengen: eine phytosterinähnliche Verbindung, $C_{31}H_{58}O_2$, Schmelzp. 155°, und eine Verbindung, $C_{29}H_{45}O_2$, Schmelzp. 120—122°.

Niamfett (Bd. III, S. 138).

Vorkommen: In den Samenkernen von Lophira alata sind 40—43% Fett enthalten.

Darstellung: Extraktion mit kaltem Petroläther.

---

[1]) Goulding u. Akers, Chem.-Ztg. **37**, 1274 [1913], Sitzungsbericht d. Chemical Society, London.

[2]) Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 451.

[3]) Hooper, Journ. and Proc., Asiatic. Soc. of Bengal [2] **3**, 258, Nr. 5 [1907].

[4]) Hébert, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 662 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 477.

[5]) A. Neville, Journ. Chem. Soc. London **101**, 1101; Chem. Centralbl. **1912**, II, 843.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett enthält Glyceride von Säuren der Linol- oder Linolensäurereihe. Die unlöslichen Fettsäuren werden nämlich nach der Bleisalz-Äthermethode getrennt in feste Säuren: Neutralisationszahl 195, Jodzahl 22,5, und in flüssige Säuren: Neutralisationszahl 196, Jodzahl 134,5 [1]). Die Fettsäuren bestehen etwa zu gleichen Teilen aus gesättigten Säuren (Arachin-, Palmitin- und wahrscheinlich eine niedriger schmelzende Säure) und ungesättigten (etwa gleiche Teile Öl- und Linolsäure)[2]).

Eine Probe enthielt 2,5% Unverseifbares.

Muskatbutter (Bd. III, S. 138).

Die einander widersprechenden Angaben über die Eigenschaften und Kennzahlen von Muskatbuttersorten sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Fette verschiedener Muskatarten wesentliche Verschiedenheiten zeigen (s. Fette von Myristica malabarica und M. canarica); zum Teil können die Abweichungen aber auch auf ungenügender Abtrennung des ätherischen Öles beruhen. Fabris und Settimj [3]) erhielten durch Extrahieren mit Äther eine Probe Muskatbutter, die folgende Konstanten zeigte:

	Spez. Gewicht bei 15°	Butter-refraktometer bei 40°	Butter-refraktometer bei 50°	Maumené-Probe	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Innere Jodzahl
Öl	0,9598	61°	55°	39°	49—50°	39—40°	2,1	—	—
Unlösliche Fettsäuren	—	—	—		48—49°	44—45°	—	31,6	93,5

Durch Digerieren dieses Rohfettes mit 95 proz. Alkohol bei einer 5° nicht überschreitenden Temperatur wurde es in ein fast weißes, geruchloses Fett und in ein rötlichbraunes, nach Muskatblüte riechendes Öl (6% vom Rohfett) zerlegt.

	Butterrefraktometergrade	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Fett	35 bei 50°	55—56°	226,1	7,0
Öl	93,5 bei 90°	—	—	114,3

Das feste Fett scheint demnach praktisch reines Trimyristin.

Durch Pressen von Ceylonmuskatnüssen unter einem Drucke von 4000 Pfund per Quadratzoll (engl.) bei 45—75° wurde 26,6% Fett erhalten, während das gleiche Material bei Extraktion mit Äther 42,9% Fett ergab[4]).

Das Rohfett war angeblich folgendermaßen zusammengesetzt:

12% ätherisches Öl,
73,0% Trimyristin (?),
3% Ölsäure als Glycerid,
0,5% Linolensäure als Glycerid,
Spuren von Ameisensäure,
Spuren von Essigsäure,
Spuren von Cerotinsäure,
8,5% Unverseifbares,
2,0% harzartige Substanzen.

Das Unverseifbare enthielt eine Verbindung $C_{18}H_{22}O_5$ (ca. 5% vom Gewicht des gepreßten Öles), etwas Myristicin, $C_{11}H_{22}O_3$ [5]), und sehr geringe Mengen eines Alkohols, Schmelzpunkt 134—135°, der nicht mit Phytosterin identisch ist, da seine Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{34}O$ entspricht.

---

[1]) Eldie, Quarterly Journ. Inst. Comm. Research in Tropics (Liverpool University) **2**, 124 [1907].

[2]) Pickles u. Hayworth, Analyst **36**, 493 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1649.

[3]) Fabris u. Settimj, Atti del 6. Congresso internaz. di chimica applicata, Roma 1907, S. 756; nach Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 461.

[4]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. S. 1653 [1908].

[5]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. S. 2037 [1907].

Fett von Myristica malabarica Lam.

In den Samen von M. malabarica, in Bombay „Kaiphal" genannt. Die Samen enthalten 40,76% Fett und Harze. Die sog. Muskatblüte von M. malabarica ist ganz verschieden von der „Blüte" (Arillus) der offizinellen Muskatnuß, sie enthält 63,26% Fette und Harze. Auch das Fett der Kerne dieser Spezies ist vom Fett aus M. officinalis ganz verschieden.

Konstanten einer Bombaysaat[1]):

Schmelzpunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl-Zahl
31—31,5	48—49	189,4—191,4	50,4—53,5	1—1,1

Fett von Myristica canarica.[2])

Die Samen von M. canarica enthalten 49,4% Fett, die entschälten Kerne 64,76%, die Blüten 54.6%.

Das Fett ist hellbraun gefärbt, krystallinisch; es gibt 92% unlösliche Fettsäuren und Unverseifbares. Von festen Säuren ist nur Myristinsäure, und zwar in einer Menge von 70,8% enthalten. Die untersuchte Probe zeigte die Säurezahl 37,08.

Mit konz. Schwefelsäure in der Kälte gibt das Fett eine carminrote Färbung.

	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Neutralisationszahl	Jodzahl
Öl	37,5°	215,02	—	26,64
Fettsäuren	41°	—	217,53	—

Njavebutter (Bd. III, S. 140).

(Adjabbutter, Dumoributter.)

Die Samen von Dumoria Heckelii Pierre (syn. Tieghemella Heckeliana A. Chev.) enthalten 14% Fett (die Kerne allein 40%), das als **Dumoributter** beschrieben wurde[3]); die Konstanten stimmen jedoch mit denen der Njavebutter aus anderen Tieghemellaarten so überein, daß Dumoributter und Njavebutter als identisch betrachtet werden können.

Das Fett enthält 96,8% unlösliche Säuren, die bei 60° schmelzen. 33% sind ungesättigt; vorwiegend ist die Ölsäure. Die gesättigten Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Cerotin-, Stearin- und Palmitinsäure.

Eine Fettprobe, die allerdings im rohen Zustand 7,40% (raffiniert 5,55%) Unverseifbares enthielt, zeigte optische Aktivität[4]); das gleiche Rohfett zeigte den Säuregrad 129 und die Polenske-Zahl 0,50.

Der in Bd. III, S. 140 für die Acetylzahl eines Fettmusters angegebene Wert von 195,28 (Freundlich) ist tatsächlich die Acetylverseifungszahl; die Acetylzahl dieser Probe (Acetylverseifungszahl minus Verseifungszahl) berechnet sich zu 12,83, stimmt demnach mit der von Wedemeyer gefundenen Acetylzahl von 13,4 sehr gut überein.

Die übrigen Konstanten wurden bestätigt[5]).

Das Fett der Samen von **Mimusops elengi** ist von den Samenfetten der anderen Mimusopsarten durch die Kennzahlen nicht zu unterscheiden[6]).

---

[1]) Hooper, Agricultural Ledger **1907**, Nr. 3; s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 803.
[2]) Hooper, Agricultural Ledger **1907**, Nr. 3. — Spaeth, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 461.
[3]) Hébert, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **9**, 662 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 476.
[4]) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 581; Chem. Centralbl. **1912**, II, 374.
[5]) Wagner u. Oestermann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, 337; Chem. Centralblatt **1912**, II, 1374.
[6]) Kesava-Menon, Chem. Centralbl. **1911**, I, 503.

Taririfett (Bd. III, S. 151).

Die Taririnsäure ist mit der Stearolsäure = Octadecin-(9-)säure-(1) nicht identisch, sondern als Octadecin-(6-)säure-(1) strukturisomer [1]).

Die Verseifungszahl ist mit 156,2 unrichtig angegeben, sie stimmt nicht mit der Sättigungszahl der Fettsäuren (192,0). Ebenso stimmen die Jodzahlen des Fettes und die der Fettsäuren nicht überein.

Aus den Samen von Picramnia Lindenia Tulasne wurden durch Extraktion mit Äther 39% eines Fettes erhalten, das die wesentlichen Eigenschaften der Fette von Picramniaarten zeigt, aber immerhin von dem bereits bekannten Taririfett verschieden ist[2]).

Das Fett ist gelbbraun gefärbt, hart, von körnig-krystallinischer Struktur, aromatischem kakaoähnlichem Geruch und angenehm mildem Geschmack.

Es enthält 1,08% Phytosterin, gibt 10,11% Glycerin und 93,32% Fettsäuren, die schön krystallinisch und gelb gefärbt sind. Von diesen sind 41,4% ungesättigt (20% Taririnsäure 20,90% Ölsäure, vielleicht auch geringe Mengen Linolensäure) und 56,8% gesättigt (2,7% Stearinsäure, 31,5% Palmitinsäure und 21,0% Myristinsäure).

	Spez. Gewicht	Brechungsindex bei 50°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Neutralisationszahl
Öl	0,8880 bei 50° 0,9125 bei 15°	1,4608	40—41°	36—37°	192,7	56,8	—
Fettsäuren	—	1,4572	43—44°	39°	—	59,2	192,1

Japantalg (Bd. III, S. 152).

Das Fett enthält mehrere hochmolekulare Dicarbonsäuren: neben der Japansäure, deren Formel nach einer neueren Untersuchung $C_{19}H_{38}(COOH)_2$ ist, die beiden niederen Homologen $C_{17}H_{34}(COOH)_2$ und $C_{18}H_{36}(COOH)_2$[3]) sowie nach anderer Angabe[4]) auch eine bei 87° schmelzende Säure.

Ferner wurden durch Fraktionierung der (mittels Alkoholyse dargestellten) Methylester neben den schon bekannten Bestandteilen Pelargonsäure und Spuren von Stearin- und Ölsäure gefunden[5]).

Die Menge der löslichen Fettsäuren beträgt 4,7—6%[4]). Der Japantalg zeigt bei 16—18° das spez. Gewicht des Wassers (der Ausdehnungskoeffizient ist größer). Unter 16° ist er schwerer, über 18° leichter als Wasser. Frisch geschmolzenes Fett zeigt ein höheres spez. Gewicht als das normale[6]).

Lorbeerfett (Bd. III, S. 154).

Die Angabe, daß Lorbeerfett hauptsächlich aus Trilaurin bestünde, trifft nicht zu. Die relativ niedrige Verseifungszahl und die hohe Jodzahl beweisen vielmehr, daß Trilaurin nur in geringerer Menge enthalten ist und die Hauptmenge des Fettes aus Glyceriden ungesättigter Säuren besteht, die ungefähr das Molekulargewicht der Ölsäure haben.

Beim Digerieren und Waschen von rohem Lorbeerfett mit 95 proz. Alkohol geht ein Teil in Lösung[7]). Derselbe ist flüssig und zeigt die Verseifungszahl 186,6 und die Jodzahl 124,1. Das Lorbeerfett enthält demnach wahrscheinlich mehrfach-ungesättigte Säuren, vielleicht auch ungesättigte Säuren von niedrigerem Molekulargewicht als Ölsäure (z. B. berechnet sich für $C_{12}H_{22}O_2$ die Jodzahl zu ca. 127).

[1]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 79, 134, 437 [1892]
[2]) Grimme, Chem. Revue **19**, 51 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1125.
[3]) Schaal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4784 [1907].
[4]) Tasilly, Bull. de la Soc. chim. [4] **9**, 608 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 289.
[5]) Geitel u. v. d. Want, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 151.
[6]) Kleinstück, Journ. of Soc. of the Chem. Ind. S. 1072 [1890].
[7]) Fabris u. Settimj, Atti del 6. Congresso internaz. di Chim. applic., Rom 1907, S. 753.

Der bei 0° in Alkohol unlösliche Teil (die Hauptmenge des Lorbeerfettes) ist ein farb- und geruchloser Talg, der folgende Kennzahlen ergab[1]).

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Butterrefraktometer bei 40°	Hehner-Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Innere Jodzahl
Fett	40—50°	26—28°	53°	90,0	206,5	65,6	—
Fettsäuren	23—24°	18—19°	—	—	—	64,7	98,1

Japanisches Mispelfett.[2])

Vorkommen: Im Samen der japanischen Mispel, Eriobotrya Japonica, zu 0,35 bis 0,45%.

Darstellung: Durch Pressen oder Extraktion mit Äther.

Unter den festen Fettsäuren kommt Palmitin- und Arachinsäure vor, unter den Ungesättigten Ölsäure und eine Linolsäure, die eine bei 154,5° schmelzende Tetraoxystearinsäure gibt.

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Refraktionszahl bei 45°	Hehnerzahl	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl-Zahl
Öl..........	0,967	49°	75,5	92,6	90,5	179,9	48,7	5,4
Fettsäuren ..	—	—	—	—	160(?)	173	58,5	—

Die Verseifungszahl der Fettsäuren ist zu niedrig angegeben, sofern sich die Zahl nicht auf die unlöslichen Fettsäuren bezieht und das Öl noch lösliche Fettsäuren von niedrigem Mol.-Gewicht enthält.

Castilladistelblütenfett.[3])

Vorkommen: In den Blüten von Cynara cardunculus, einer Komposite.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Es ist ein Fett von angenehmem Geruch, das bei 44° schmilzt und bei 39° erstarrt. Die Fettsäuren schmelzen bei 48° und erstarren bei 42°.

Öl aus den Schalen der Kohunenüsse.[4])

Die Kohunenüsse sind von zähen, faserigen Schalen umgeben, die etwa 9—20% eines dunkelgrün gefärbten Fettes enthalten. Dieses Fett ist vom Öl der Nußkerne verschieden, etwa in der gleichen Weise wie Palmöl vom Palmkernöl. Das mit Tierkohle entfärbte Fett erwies sich als zum größten Teil gespalten (zwei Proben zeigten die Säurezahlen 121,3 bzw 162,0); es gab 97% Fettsäuren, die bei 31° erstarrten und enthielt 0,95% Unverseifbares.

$D_{15,5}^{100}$	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,855—0,848	197,4—203,1	1,65	65,4—75,1

[1]) Fabris u. Settimj, Atti del 6. Congresso internaz. di Chim. applic., Rom 1907, S. 763.
[2]) Maderna, Boll. Chim. Farm. **49**, 713, 714 [1910]: Chem. Centralbl. **1911**, I, 25.
[3]) Lavalle, Chem. Centralbl. **1912**, I, 269.
[4]) Bull. Imp. Inst. **11**, Nr. 2; Chem. Revue **20**, 194 [1913].

Fette mit hoher Verseifungzahl und niedriger Jodzahl.

Cocosfett (Bd. III, S. 146).

Durch Alkoholyse und Trennung der Methylester wurde die folgende Zusammensetzung der Cocosölfettsäuren ermittelt [1]):

Capronsäure	etwa 2%
Caprylsäure	„ 9%
Caprinsäure	„ 10%
Laurinsäure	„ 45%
Myristinsäure	„ 20%
Palmitinsäure	„ 7%
Stearinsäure	„ 5%
Ölsäure	„ 2%

Nach den normalen Jodzahlen zu schließen, ist die Menge der Ölsäure zu gering angegeben. Die Angabe für Stearinsäure scheint dagegen zu hoch, Lewkowitsch fand in einer Probe nur 0,99% [2]).

Das vereinzelte Vorkommen von Cocosfetten mit den abnorm hohen Jodzahlen 18—24 ist darauf zurückzuführen, daß bei der Gewinnung Öl aus der Rinde, welches die Jodzahl 40 zeigt, in das Fett der Koprah gelangen kann [3]).

Die Polenske-Zahlen von gereinigten (eßbaren) Cocosfettproben wurden zu 15,5—20,5 gefunden, die Reichert-Meißl-Zahlen der gleichen Öle zu 7,3—7,5.

Cocosfett enthält nur geringe Mengen Unverseifbares; verschiedene Proben gaben 0,18 bis 0,30%, die ein bei 140,7—141,8° schmelzendes Phytosterin enthielten (Schmelzp. des Acetats 129—130°) [4]).

Mit Sergers Reagens färbt sich Cocosfett gelb [5]).

Der charakteristische Geruch des rohen Cocosfettes wird nicht allein durch die niedrigen Fettsäuren bedingt, sondern durch eine Anzahl neutraler Riechstoffe, die in ihrer Gesamtheit dem ätherischen Öl der Weinraute (Ruta graveolens) gleichen. Die Hauptbestandteile sind Methylheptylketon, Methylnonylketon [6]) und Methylundecylketon, sowie die korrespondieren den sekundären Alkohole: Methylheptylcarbinol (Siedep. 195—196°) und Methylnonylcarbinol (Siedep. 228—233°), und zwar von beiden die rechtsdrehenden Stereoisomeren [7]). Auch geringe Mengen eines optisch aktiven Aldehyds kommen vor. Diese Riechstoffe scheinen sich aus einer in den frischen Nüssen enthaltenen Substanz durch die Einwirkung einer Zymase zu bilden.

Kohuneöl (Bd. III, S. 148).

Die Kerne der Kohunepalme enthalten nicht 40%, sondern 65,4—71,6% Fett.

Die untersuchten Fettproben enthielten 0,23—0,28% Unverseifbares, sie zeigten die Säurezahlen 1,2—20,4 und gaben 87,7% Fettsäuren, die bei 19,7—21° erstarrten [8]).

Die in Bd. III angegebene Verseifungszahl ist unrichtig. Die Angabe beruht auf einem Irrtum oder sie bezieht sich auf eine mit Kohuneschalenöl (s. oben S. 435) vermengte Probe. Der neuerlich angegebene Wert [8]) stimmt mit dem früher von Sack [9]) gefundenen von 253,9—255,3 überein.

$D_{13,5}^{100}$	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
0,868—0,871	252,4—256,5	6,8—8,3	12,5—15,4	11,0—13,7

[1]) Elsdon, Analyst **37**, 442; Chem. Revue **20**, 60 [1913].

[2]) Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 518, 519.

[3]) Richardson, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**, 574 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 893; s. auch Vaubel, Chem. Centralbl. **1912**, I, 1133.

[4]) Siegfeld, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **7**, 581 [1904].

[5]) Serger, Chem.-Ztg. **35**, 581 [1911].

[6]) Haller u. Lassieur, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **150**, 1013 [1910]; Chem. Revue **17**, 219 [1910]; Chem. Centralblatt **1910**, II, 28.

[7]) Haller u. Lassieur, Chem.-Ztg. **34**, 1194 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1913.

[8]) Bull. Imp. Inst. **11**, Nr. 2; Chem. Revue **20**, 194 [1913].

[9]) Sack, Inspectie van den Landbouw in West-Indie; Bulletin Nr. 5 [1906]; nach Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 497.

Maripafett (Urukurinußfett)[1] (Bd. III, S. 149).

Die Früchte von Attalea excelsa, aus denen das Fett gewonnen wird, heißen Urukurinüsse.

Die Kerne geben bei der Extraktion mit Chloroform 73,5% Fett.

Zusammensetzung: Mit Wasser von 20° erfolgt Scheidung in 56,8% feste Glyceride (Schmelzp. 23°) und 43,2% flüssige Glyceride, die bei 10° erstarren. Die Verseifungszahl des festen Teiles ist 198.

Das Fett enthält wenig Glyceride der Buttersäure, reichliche Mengen an Glyceriden der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, sowie auch viel Laurin- und Myristinsäureglyceride.

Ferner enthält es einen alkaloidähnlichen Körper (bei 287° Zersetzung) und einen Riechstoff (Terpenketon?).

Eine Probe zeigte die Säurezahl 12,96.

Die Nuß dient zum Räuchern des Parakautschuks.

Von den neuerlich bestimmten Konstanten stimmen einige — besonders die abnorm hohe Verseifungszahl — nicht mit den früher angegebenen überein. Die Verseifungszahl ist mit der relativ niedrigen Reichert-Zahl und mit dem großen Gehalt an Laurin- und Myristinsäureglyceriden schwer vereinbar.

Spez. Gewicht bei 11°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Zahl
0,9012	16—17°	18—19°	348,3—349,0	16,00—15,75	10,5

Dikafett (Bd. III, S. 150).

Im Fette der Samen von Mangifera indica L. wurde ein bei 44° schmelzendes Oleodistearin gefunden[2]).

Neue Konstanten[3]): Refraktion bei 40° = 36,5; Polenske-Zahl = 5,50.

Khakanfett (Kilnelöl).

Vorkommen: In den Samen von Salvadora oleoides (syn. Salv. indica, Royle (Heimat Nordindien) zu 45,5%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett gibt 94,12% unlösliche Säuren; eine Probe zeigte die Säurezahl 11,26[4]).

Die Konstanten des Klakanfettes stimmen mit denen von Dikafett fast vollkommen überein[4]).

	Spez. Gewicht bei 50°	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Neutralisationszahl
Fett	0,9084	41°	242,3	1,28	7,48	—
Fettsäuren	—	40°	—	—	8,3	244,4

Tonkabutter.[5])

Vorkommen: In den Tonkabohnen von Coumarouna excelsa.

Spez. Gewicht bei 100°	Schmelzpunkt	Rutterrefraktometer	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl
0,888	28°	47°	257	5,4

Die kritische Lösungstemperatur des Fettes ist 32,5°.

[1]) Frank u. Gnädinger, Gummiztg. **24**, 1328 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 401.

[2]) Sack, Pharmac. Weekblad **48**, 307 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1367.

[3]) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 581; Chem. Centralbl. **1912**, II, 374.

[4]) Hooper, Agricultural Ledger Nr. 1 [1908]; s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 805.

[5]) Duyk, Rèpert. Pharm. S. 193 [1908].

Fette mit hoher Verseifungszahl und höherer Jodzahl.

Malukangbutter (Bd. III, S. 138).

Nach einer neueren Untersuchung weist das Fett folgende Kennzahlen auf, die aber mit den früheren Angaben über die Zusammensetzung nicht übereinstimmen[1]).

Refraktion bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
44,2	253,03	45,55	0,65	49,38

Apeibaöl[2]) (Bd. III, S. 107).

Zusammensetzung: Das Öl nähert sich in bezug auf den Gehalt an flüchtigen, löslichen und flüchtig-unlöslichen Säuren dem Cocosöl, von dem es sich aber durch die hohe Jodzahl unterscheidet. Das Öl enthält 75% unlösliche Fettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 220,9 und 10,2% unlösliche flüchtige Säuren vom mittleren Mool.-Gewicht 167,8. Die Menge der löslichen, flüchtigen Säuren berechnet sich aus dem Mol.-Gewicht 120 zu 1,81%.

Das untersuchte Muster enthielt 1,28% Unverseifbares und zeigte die Säurezahl 34,8.

	Spez. Gewicht bei 15,5°	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
Öl	0,9275	—	234,8	7,75	27,21	77,9 (?)
Unlösliche Fettsäuren	—	26,6—37,8°	—	—	—	35,4 (?)

Inukusuöl.[3])

Vorkommen: In den Früchten von Machilus Thunbergii S. et Z., Lauraceae (in Japan Tabu-no-ki genannt) zu 65%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist bräunlich gefärbt, bei niederer Temperatur scheidet es feste Anteile aus.

Die Säurezahl des Musters war 19,31.

Spez. Gewicht bei 25°	Brechungsindex bei 25°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl (Wijs)
0,9347	1,4646	241,39	2,05	66,08

Ulmensamenöl.[4])

Vorkommen: In den Samen der Ulme (Ulmaceae, Urticales).

Darstellung: Die Extraktion mit Benzin gibt bis 26,1% Öl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist grünlichgelb gefärbt und schmeckt angenehm süßlich; abgesehen vom höheren Oleingehalt ähnelt es dem Cocosfett. Es enthält bis 56% Caprinsäureglycerid, gibt 14,82% Glycerin, 50,2% Caprinsäure, ferner Butter-

[1]) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 581; Chem. Centralbl. **1912**, II, 374.

[2]) Lewkowitsch, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 356 [1910]; Seifensiederztg. **37**, 1325 [1910].

[3]) Tsujimoto, Journ. College of Engin., Tokyo 1908, S. 87.

[4]) Pawlenko, Chem. Revue **19**, 43 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1124.

säure, Ölsäure und eine der Hadoleinsäure ähnliche Fettsäure. Die untersuchte Probe zeigte die Säurezahl 5,6.

Spez. Gewicht bei 20°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Hehner-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,9559	3,5°	5,7°	277,3	75,45	3,75	32,2

Die reinen Schalen ohne Fruchtfleisch enthalten bis zu 2% eines harten, gelben Fettes von wachsartiger Konsistenz, das bei 59,5° schmilzt. Die Verseifungszahl desselben ist 187.

Arecanußfett.[1])

Vorkommen: In den Nüssen der Betelnußpalme, Areca catechu L.

Darstellung: Durch Extraktion, wobei je nach dem verwendeten Lösungsmittel Öle von verschiedenen Eigenschaften erhalten werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mit Äther extrahiertes Fett ist rötlichbraun gefärbt und riecht muskatähnlich; mit Petroläther extrahiert ist es gelblichweiß und geruchlos. Ersteres gab 92,76% Fettsäuren (einschließlich 1,1% Unverseifbarem) und zeigte die Säurezahl 91,1; der Petrolätherextrakt zeigte die Säurezahl 97,2 und gab 91,45% Gesamtfettsäuren.

Die Zusammensetzung der Fettsäuren ist angeblich die folgende[2]):

Aus Fett	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure	Caprinsäure	Caprylsäure	Capronsäure	Ölsäure
Extrahiert mit Äther . .	2,25	3,1	21,0	43,7	1,0	—	—	29 (?)
Extrahiert mit Petroläther	3,3	2,5	24,7	53,3	1,0	Spuren	Spuren	14,5

Extrahiert mit	Fett						Fettsäuren		
	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Acetylzahl	Jodzahl	Schmelzpunkt	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht
Äther	0,884	36—37°	227,4	0,2	11,2	24,3	39°	25,95	244,6
Petroläther	0,973 (?)	37—38°	234,6	4,2	9,8	12,3	39—40°	13,6	238,5

Die Verseifungszahlen der Fette und die mittleren Mol.-Gewichte der Fettsäuren stimmen nicht überein. Erstere sind zu niedrig oder letztere zu hoch. Das spez. Gewicht des mit Petroläther extrahierten Fettes ist jedenfalls durch ein Versehen nicht richtig angegeben.

Kaffernkornöl.[3])

(Besenhirsenöl.)

Vorkommen: Im Kaffernkorn, von Andropogon Sorghum vulgaris zu 1,32—2,95%.

Darstellung: Aus dem gemahlenem Korn durch Extraktion mit Benzin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelb- oder grünlichblau gefärbtes Öl von angenehmem nicht charakteristischen Geruch und mildem Geschmack. Es ist in Fettlösungsmitteln und in bestimmtem Verhältnis auch in abs. Alkohol löslich; wird beim Abkühlen fest und schmilzt dann erst bei 44,2°. Eine Probe enthielt ca. 27% freie Fettsäuren und 1,72% Unverseifbares.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl-Zahl	Acetylzahl
0,9098	44,2°	248,5—249,7	109,4—110	6,07—6,14	42,22

[1]) Rathje, Archiv d. Pharmazie **246**, 702 [1908].
[2]) Einschließlich 1% Unverseifbares.
[3]) Baird u. Francis, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**, 531 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, 1144.

Der große Gehalt an freien Fettsäuren macht es wahrscheinlich, daß die hohe Acetylzahl nicht durch die Anwesenheit von Oxysäuren, sondern durch die von Produkten partieller Fettspaltung, niedrigeren Glyceriden, bedingt ist.

Das Öl von Sorghum vulgare wurde auch als „Besenhirsenkörnerfett“ beschrieben[1]).

Diese Ölprobe gab nur 79,2% unlösliche Fettsäuren, darunter 13,3% freie Säuren (als Ölsäure berechnet). Die Verseifungszahl und die Reichert-Meißl-Zahl stimmen mit den oben angegebenen sehr gut überein, Schmelzpunkte und Jodzahlen divergieren dagegen außerordentlich. Die festen Fettsäuren zeigen eine wesentlich niedrigere Verseifungszahl und auffälligerweise eine höhere Jodzahl als die Gesamtfettsäuren (vgl. Öl von Jatropha mahafalensis). Die Angaben bedürfen einer Bestätigung.

	Refraktion bei 40°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl (Hübl)	Reichert-Meißl-Zahl
Fett	67—68	24—25°	20°	249,1	53,6	5,6
Gesamtfettsäuren	—	35—36°	30°	—	—	—
Feste Fettsäuren	—	—	—	194,9	68,4	—

Fette der Seetiere (Fischöle und Trane).

Für die Fette der Seefische und der im Meere lebenden Säugetiere (Trane) ist der Gehalt an Säuren der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$, die bis jetzt in keinen anderen Fetten nachgewiesen wurden, charakteristisch. Anscheinend kommen in den Seetierfetten verschiedene vierfach-ungesättigte Säuren vor, doch wurde bis jetzt nur die Clupanodonsäure, $C_{18}H_{28}O_2$, identifiziert. Vielleicht sind in einzelnen Tranen auch noch stärker ungesättigte Säuren enthalten.

Diese Säuren- bzw. ihre Oxydations- und Spaltungsprodukte bedingen die typischen Tran- und Fischölgerüche[2]); durch Hydrogenisierung werden diese Fette in völlig geruchlose oder nur schwach aromatisch riechende, feste Fette verwandelt, die anscheinend aus den Glyceriden der Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure, — vielleicht auch Isomeren dieser Säuren — bestehen[3]). Der Nachweis der vierfach ungesättigten Säuren erfolgt durch Abscheidung der Oktobromide, die sich auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Benzol von den Hexabromiden der Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$ trennen lassen. Die Oktobromide werden durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Bromgehaltes identifiziert[4]).

Die Oktobromidreaktion kann durch Erhitzen der Trane infolge des Eintretens von Kondensationsreaktionen auf Null reduziert werden. Zugleich sinkt die Jodzahl bis zu Werten weit unter 100[5]).

1. Fette von Seefischen.

Menhadenöl (Bd. III, S. 155).

Aus einer Probe von Menhadenöl wurden 23% einer Säure isoliert, die nach der Neutralisationszahl 197,0 und der Jodzahl 312,5 als ein Gemenge von Clupanodonsäure, $C_{18}H_{28}O_2$, mit einer dreifach-ungesättigten Säure, $C_{18}H_{30}O_2$, zu betrachten ist[6]).

Die Angabe, daß Menhadenöl 61,8% Hexabromide gäbe[7]), ist daher dahin richtig zu stellen, daß das Öl eine entsprechende Menge unlöslicher Hexa- und Oktobromide gibt.

---

[1]) Weiser u. Zaitschik, Chem. Revue **11**, 106 [1904].

[2]) Tsujimoto, Journ. Coll. of Eng., Tokyo **4**, 181; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1616.

[3]) Daß der Geruch der Trane bei der Hydrierung (Härtung) derselben verschwindet, hat Normann, der Erfinder der Neutralfett-Hydrogenisierung, schon lange vor Tsujimoto festgestellt (E. P. 1515/1903, s. auch D. R. P. 141 029).

[4]) Hehner u. Mitchell, The Analyst **1898**, 313. — Marcusson u. Huber, Seifensiederztg. **38**, 249 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1448.

[5]) Stiepel, Seifensiederztg. **39**, 953 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1751.

[6]) Bull, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 339.

[7]) Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 344 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1449.

Die Jodzahl einer Probe wurde höher als bisher angegeben, zu 182, gefunden[1]).

Schüttelt man reines Öl mit dem gleichen Volumen Aceton und $^1/_5$ konz. Salzsäure und setzt hierauf das gleiche Volumen Petroläther zu, so färbt sich nach dem Absitzen die untere Schicht blaugrün[2]).

Heringsöl (Bd. III, S. 157).

In den festen Anteilen von aus Heringsarten gewonnenem Japantran soll Isocetinsäure $C_{15}H_{30}O_2$, Schmelzp. 57—59°, enthalten sein in Form von Oleostearoisocetinsäuretriglycerid[3]).

Sardellenöl.[4])

Vorkommen: In der Sardelle (Alausa pilchardus Bl.).

Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
68,2—70	185,3—186,1	1,54—1,98	150

Anchovisöl.[4])

Vorkommen: Engraulis encrasicholus Rond.

Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
68,0	188,1	0,22	152,4—169,3

Mondfischöl.[5])

Vorkommen: Im Mondfisch (Mola mola L., Orthagoriscus mola Bl.).

Die Probe enthielt 24,12% Unverseifbares; sie zeigte die Säurezahl 2,15.

Spez. Gewicht bei 15°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,901	147,6	102,7

Thunfischöl.[6])

Vorkommen: Im Fleische des Thunfisches (Thynnus Schlegeli Steind.).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tief bräunlich-rotes Öl von unangenehmem Geruch. Die Fettsäuren schmelzen bei 31° und geben 51,5% Oktobromide (70,51% Br enthaltend).

Eine Probe enthielt 0,62% Oxysäuren und zeigte die Säurezahl 20,85.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9327	1,4837	185,32	198,9

---

[1]) Ingle, Journ. Soc Chem. Ind. **30**, 344 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1449.

[2]) Hoppenstedt, Journ. of Amer. Leather Chem. Assoc. 1910, Dez.; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1890.

[3]) Okada, Chem.-Ztg. **32**, 1199 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 304.

[4]) Buttenberg u. Stüber, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 341 [1906].

[5]) Bull, s. Lewkowitsch, Technology **2**, 346 (Tabelle).

[6]) Tsujimoto, Chem. Revue **20**, 71 [1913].

Bonitoöl.[1])

Vorkommen: Stammt von Bonito, Gymnonsarda affinis Cantor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist eine rötlichgelb bis dunkelbraun gefärbte, sehr übel riechende Flüssigkeit, die beim Stehen kleine Mengen Stearin abscheidet.

Die Fettsäuren zweier Proben schmolzen bei 32° bzw. 34,5°, enthielten 0,5 bzw. 0,63% Oxysäuren und gaben 51,8 bzw. 63,9% Oktobromide; nach dem Bromgehalt von 69.1—70,6% sind dieselben Clupanodonoktobromid.

Die Säurezahlen wurden zu 4,4 und 15,8 gefunden.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Zeiß-Skala	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9293—0,9339	1,4820—1,4843	86,0—90,5	182,6—184,7	189,5—208,9

Makrelenöl.[2])

Vorkommen: Stammt von Scomber colias Gmel.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbrotes Öl, gibt 36,2% Cluponodonoktobromid (69,6% Br enthaltend).

Eine aus frischen Makrelen dargestellte Probe zeigte folgende Konstanten:

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Zeiß-Skala	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9301	1,4811	84,7	191,6	167,4

Die Säurezahl wurde zu 1,7 gefunden.

Makrelenhechtöl.[2])

Vorkommen: Stammt von Cololabis saira Brevoort.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bräunlichrotes Öl von üblem Geruch.

Es enthält 0,26% Oxysäuren und gibt 27% Oktobromide mit 70,6% Brom.

Die Säurezahl der Probe war 14,5.

Spez Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Zeiß-Skala	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9223	1,4760	76,0	184,74	139,8

Akajeiöl.[2])

Vorkommen: Stammt von Dasyatis akajei.

Darstellung: Technisch durch Rösten der Fische ($^1/_2$ kg Ausbeute von einem Fisch).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist eine gelblichrote, unangenehm riechende Flüssigkeit, die nach einstündigem Abkühlen auf 0° fest wird. Die Fettsäuren schmelzen bei 32,5° und geben 37,5% Clupanodonoktobromid (69,3% Brom enthaltend).

Die Konstanten des Öles sind denen des Makrelenöles sehr ähnlich.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Zeiß-Skala	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9268	1,4784	80,1	187	162

Die Säurezahl der Proben war 1,7.

Aalöl.[2])

Vorkommen: Im Fleische des japanischen Aales, Anguilla japonica T. u. S.

Darstellung: Auskochen des ausgeweideten Fisches mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Öl mit festen krystallinischen Abscheidungen; es zeigt keinen auffallenden Geruch. Die Fettsäuren schmelzen bei 36° und

[1]) Tsujimoto, Chem. Revue 20, 71 [1913].
[2]) Tsujimoto, Chem. Revue 20, 72 [1913].

geben ca. 14% ätherunlösliche Bromide. Nach dem Bromgehalt von 67.2% könnten dieselben aus ca. 60% Clupanodonoktobromid und 40% Linolenhexabromid bestehen.

Die Ölprobe war vollkommen neutral.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Zeiß-Skala	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9218	1,4712	68,3	200,6	107,4

2. Trane.

Robbentran (Bd. III, S. 165).

Zu den Robbentranen sind die neuerdings untersuchten Fette des Seelöwen und des See-Elefanten zu zählen.

Seelöwentran.[1])

Vorkommen: Im Fleische des Seelöwen, Otaria Stelleri Less.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, fischig riechende Flüssigkeit. Die Fettsäuren schmelzen bei 29,5°; sie geben 36,04% ätherunlösliche Bromide, die 70,76% Brom enthalten.

Die untersuchte Probe zeigte die Säurezahl 0,56.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9278	1,4783	189,8	156,37

See-Elefantentran.[2])

Vorkommen: Im Fleische des See-Elefanten, Blasenrobbe, Cystophora.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Tran ist hellgelb gefärbt und zeigt schwachen, an Dorschlebertran erinnernden Geruch; bei 10—15° beginnt die Abscheidung fester Glyceride, bei 6—10° ist der Tran dickflüssig und weiß. Das Fett gibt 95% Gesamtfettsäuren, die bei 20° ca. 10% feste Säuren — vielleicht Palmitinsäure — abscheiden.

Die untersuchten Proben enthielten 0,76—1,7% freie Säuren.

	Spez. Gewicht	Verseifungszahl	Jodzahl	Mittleres Mol.-Gewicht
Öl	0,9215—0,9223 bei 15°	189—190	124—131	—
Fettsäuren	0,8981 bei 20°	—	132,5	284

Delphintran (Bd. III, S. 168).

In der Beschreibung des Delphintranes a. a. O., 2. Zeile und 5. Zeile von unten, ist statt „flüssigen Glyceriden" zu lesen: „Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren".

Das Fett einer Delphinart, Delphinus longivostris Gray, japanisch Ma-iruka, wurde unter dem Namen

Ma-iruka-Tran

beschrieben[3]).

Kopf- und Körperfett sind, wie beim schwarzen Delphin, sehr verschieden.

1. Der Tran vom Kopfe, ein Gemisch von Kopf- und Kieferöl, ist hellgelb gefärbt, kältebeständig und wird bei —16° halbfest. Er enthält nur sehr wenig vierfach-ungesättigte Säuren

[1]) Tsujimoto, Chem. Revue **20**, 71 [1913].

[2]) Lund, Seifensiederztg. **38**, 1392 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 451.

[3]) Tsujimoto, Chem. Revue **20**, 70 [1913].

und riecht dementsprechend nicht unangenehm; dagegen ist das Fett durch einen sehr hohen Gehalt an flüchtigen Säuren ausgezeichnet.

2. Der durch Kochen erhaltene Körpertran ist rötlichgelb gefärbt, schwach fischig riechend, wird schon bei 0° fest und enthält viel vierfach-ungesättigte Säuren. Eine Probe gab 24,75% Oktobromide.

Der durch Rösten des Speckes erhaltene Körpertran ist bräunlichgelb und wird bei 5° trübe; er riecht fischig und gibt viel Oktobromide; der Bromgehalt derselben beträgt nach dem Waschen mit Benzol 71,52%, entsprechend einem Gemisch von Clupanodonoktobromid $C_{18}H_{28}O_2Br_8$ (Br : 69,84%) und dem Oktobromid $C_{16}H_{24}O_2Br_8$ (Br : 72,02%).

Tran vom	Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl (Wijs)
Kopfe	0,9249	1,4524	279,8	112,3	24,5
Körper (Kochprozeß)	0,9286	1,4717	217,2	30,4	125,2
Körper (Röstprozeß)	0,9307	1,4695	230,35	44,4	114,3

Die Säurezahl des Kopftranes wurde zu 2,3, die des ausgekochten Körpertranes zu 11,9 gefunden.

Meerschweintran (Bd. III, S. 169).

Die Angabe (l. c.) über die von Bull isolierte Säure bezieht sich auf Delphintran[1]). Bull isolierte aus einem Meerschweintran 19,5% eines Fettsäuregemisches, welches die Säurezahl 191,4 und die Jodzahl 322,5 zeigte, demnach beträchtliche Mengen vierfach-ungesättigter Säuren enthalten mußte.

Aus einem Kieferöle wurden 16,4% Unverseifbares und 21% eines Säuregemisches mit der Säurezahl 367,8 und der Jodzahl 31,3 abgeschieden[2]).

Die Jodzahl eines Meerschweintranes wurde höher als bisher angegeben, zu 132,3 gefunden[3]).

3. Leberöle (Lebertrane).

Dorschlebertran (Bd. III, S. 160).

Zusammensetzung: Nach einer früheren Angabe sollen die Fettsäuren des flüssigen Anteiles 20% Jecoleinsäure, $C_{19}H_{36}O_2$, und 20% Therapinsäure, $C_{17}H_{26}O_2$, enthalten[4]). Das Vorkommen der Therapinsäure wurde neuerdings bestätigt[5]), doch sind jedenfalls weitere Untersuchungen über die Fettsäuren des Dorschlebertrans nötig.

Vorläufig ist nur sichergestellt, daß unter denselben Säuren mit 14—22 Kohlenstoffatomen vorkommen[6]), darunter vierfach ungesättigte Säuren. Zwei Proben von japanischem Dorschlebertran gaben 34,4% bzw. 36,2% Oktobromide, deren Bromgehalt von 70,9 bzw. 70,4% dem Therapinsäureoktobromid $C_{17}H_{26}O_2Br_8$ entspricht[7]). Wahrscheinlich sind aber diese Oktobromide Gemenge von Bromiden mehrerer Säuren der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$, vielleicht von Clupanodonsäure, $C_{18}H_{28}O_2$ und ihrem niedrigeren Homologen $C_{16}H_{24}O_2$.

Lebertran soll auch „polymerisierte" Säuren (Mol.-Gewicht 320—524) enthalten[8]), die durch Alkali aufgespalten, d. h. in Fettsäuren von niedrigerem (normalen) Molekulargewicht übergeführt werden.

Diese „Polymerisation" beruht demnach wahrscheinlich auf der Bildung innerer Ester Estolide).

---

[1]) Siehe Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 5. Aufl., S. 921.
[2]) Bull, s. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 5. Aufl., S. 921.
[3]) Toch, Chem. Centralbl. **1912**, I, 692.
[4]) Heyerdahl, Cod Liver Oil and Chemistry, S. 95.
[5]) Heiduschka u. Rheinberger, Pharmaz. Centralhalle **52**, 837 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 772.
[6]) Siehe z. B. Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3570 [1906].
[7]) Tsujimoto, Chem. Revue **20**, 72 [1913].
[8]) Williams, Pharmaceutical Journ. [4] **35**, 801 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 646.

Reaktionen:

1. Schüttelt man Dorschlebertran mit dem gleichen Volumen Aceton und $^1/_5$ konz. Salzsäure und setzt hierauf das gleiche Volumen Petroläther zu, so zeigt sich nach dem Absitzen die untere Schicht gelb bis braun gefärbt[1]).

Das Öl aus der Leber von Gadus chalcogrannus Pall. wurde als

Suketo-tara-Lebertran

beschrieben[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes, unangenehm fischig riechendes Öl, bei 0° zäh und trübe. Es gibt mit Schwefelsäure eine ähnliche Färbung wie gewöhnlicher Dorschlebertran.

Die Fettsäuren schmelzen bei 31,3° und geben 40,08% Oktobromide mit 71,33% Bromgehalt.

Eine Probe zeigte die Säurezahl 1,2.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9279	1,4798	187,87	169,58

Hundshaileberöl.[3])

Vorkommen: In der Leber des Hundshaies, Squalus acanthius L.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist optisch aktiv. Das spezifische Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_j = -1{,}67°$ gefunden.

Eine Probe enthielt 8,4% Unverseifbares.

Spez. Gewicht	Butterrefraktometer bei 20°	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9179	71,2°	62,5	169,7	126,4

Weißfischleberöl.[3])

Das Öl ist optisch aktiv; $[\alpha]_j = -0{,}35°$.

Eine Ölprobe enthielt 1,06% Unverseifbares; die Säurezahl derselben war 1,3.

Spez. Gewicht bei 15°	Butterrefraktometer bei 25°	Butterrefraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9290	81°	72°	137,9	184,2

Leberöl der Snapping-Schildkröte.[2])

Vorkommen: In der Leber der Snapping-Schildkröte, Trionyx sinensis Wiegm.

Darstellung: Durch Auskochen der Leber mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Öl ist hellgelb gefärbt; es scheidet erhebliche Mengen Stearin ab, der Geruch ist nicht unangenehm. Die Fettsäuren schmelzen bei 32,8°; sie geben bis 3,5% ätherunlösliche Bromide, die aus Linolenhexabromid mit einer kleinen Beimengung von Oktobromid zu bestehen scheinen.

Die Probe zeigte die Säurezahl 0,45.

Spez. Gewicht bei 15°	Brechungsindex bei 20°	Zeiß-Skala	Verseifungszahl	Jodzahl
0,9229	1,4737	72,2	195,6	121,1

[1]) Hoppenstedt, Journ. of Amer. Leather Chem. Assoc. 1910, Dez.; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1890.

[2]) Tsujimoto, Chem. Revue **20**, 72 [1913].

[3]) Thomson u. Dunlop, s. Lewkowitsch, Technology **2**, 370 (Tabelle).

Halbtrocknende Tierfette.

Pferdefett (Bd. III, S. 184).

Ein Fettmuster enthielt ungefähr 10% Linolsäure[1]); die Jodzahl von Nierenfett wurde, wesentlich höher als früher, zu 110,65 gefunden[2]).

Der durch Filtration des Fettes bei niedrigerer Temperatur (ca. 10°) erhaltene flüssige Anteil (Pferdeöl) trocknet stark; zwei Proben in dünner Schicht auf Glas gestrichen, gaben nach zweistündigem Liegen bei 95—97° zähe, klebrige Films und waren nach 4 Stunden fest[2]).

Pferde-Smegmafett.[3])

Vorkommen: Im Smegma, dem Sekret der Glandulae praeputiales von Hengst und Wallach, zu ca. 8,5%.

Darstellung: Extraktion mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett ist eine lichtbraune Masse von salbenartiger Konsistenz. Es zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Fett der Dermoidcysten und der Vernix caseosa. Es enthält sehr viel freie Säuren (Smegma ist nämlich in beständiger Zersetzung), beträchtlich viel Oxysäuren, 11,71% Unverseifbares, davon (auf Fett bezogen) 1,07% freies und 3,67% verestertes Cholesterin; wahrscheinlich sind im Smegmafett auch andere Alkohole enthalten.

Ferner wurden ca. 1,6% einer weißlichen, öligen, amorphen Masse isoliert, die durch Chromsäure zu einer krystallisierenden Säure oxydiert wird.

Säurezahl	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren
120,4	197—197,6	1,88	49,2	47,5

Hasenfett (Bd. III, S. 190).

Das Fett trocknet in dünner Schicht binnen 8 Tagen zu einem leidlich viscosen Firnis und wird in 12 Tagen fest. Nach 38 Tagen war die Jodzahl einer Probe auf 19,4 gesunken[4]). Wesentliche Mengen von Linolensäure können im Hasenfette aber nicht enthalten sein.

Der beim längeren Stehen des geschmolzenen, filtrierten Fettes auskrystallisierende Teil besteht hauptsächlich aus Tripalmitin[5]).

Zu den halbtrocknenden Tierfetten gehören ferner Wildkaninchenfett (Bd. III, S. 191) und Murmeltierfett (Bd. III, S. 188).

Feste, nichttrocknende Tierfette.

Rinderfett (Bd. III, S. 177).

Der Fettgehalt der Fettgewebe nimmt in bezug auf deren Lage im Körper von außen nach innen zu; ebenso nimmt die Jodzahl von außen nach innen zu, während der Schmelzpunkt dementsprechend sinkt.

Beim Altern steigt die Jodzahl des Fettes; die Verseifungszahl ändert sich weder mit der Lage der Gewebe noch mit dem Alter[6]).

[1]) Farnsteiner, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 547.
[2]) Dunlop, Analyst **1907**, 318.
[3]) Zaribnicky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 232 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1928.
[4]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chemie **1897**, 8.
[5]) Klimont, Monatshefte **33**, 441 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 272.
[6]) Morgan, 8. Intern. Kongr. f. angew. Chemie., Orig.-Communications, Heft **26**, 155; Chem.-Ztg. **37**, Rep. 394 [1913].

Glyceride des Rinderfettes:

Von einfachen Triglyceriden wurde Tristearin nachgewiesen; aus einem Talgmuster wurden ca. 4,5% reines Tristearin isoliert[1]).

Die im Rinderfett enthaltenen gemischten Triglyceride: β-Palmitodistearin und Stearodipalmitin sind mit den entsprechenden Glyceriden des Schweinefettes nicht identisch, sondern isomer und haben niedrigere Schmelzpunkte[2]).

Man bestimmt zur Identifizierung den Schmelzpunkt des Glycerids und den Schmelzpunkt des aus dem Glycerid abgeschiedenen Fettsäuregemisches; die Differenz beider Schmelzpunkte ist charakteristisch.

	Schmelzpunkte		
	Glycerid	Fettsäuren	Differenz
β-Palmitodistearin	63,3°	63,2°	0,1°
Stearodipalmitin	57,5°	55,7°	1,8°

Bei den isomeren Glyceriden des Schweinefettes (s. unten) sind die Schmelzpunktsdifferenzen erheblich größer.

Aus dem Acetonextrakt des Leberrückstandes wurde Trimyristin (bei 57° schmelzende Krystalle) isoliert[3]).

Alle Sorten von

Büffel- oder Bisonfett

haben einen relativ hohen Gehalt an freien Fettsäuren: 0,9—1,9%.

Das Nierenfett eines Büffels zeigte die auffallend niedrige Jodzahl 29,5[4]).

Schweinefett (Bd. III, S. 196).

Das Vorkommen von Heptadecylsäure ist nicht erwiesen.

Schweinefett enthält kein Tristearin; das unlöslichste Glycerid des Fettes ist das bei 68,5° schmelzende α-Palmitodistearin, von dem ca. 3% isoliert wurden. Das Glycerid ist vom β-Palmitodistearin des Rinder- und Hammeltalges nach Schmelzpunkt und Krystallform verschieden[5]).

Aus Schweinefett wurden ferner ca. 2% Stearodipalmitin vom Schmelzp. 58,5° isoliert[5]).

Zur Identifizierung dieser Glyceride bestimmt man die Differenz zwischen ihren Schmelzpunkten und den Schmelzpunkten des Gemisches ihrer Fettsäuren[6]).

	Schmelzpunkte		
	Glycerid	Fettsäurengemisch	Differenz
α-Palmitodistearin	68,5°	63,4°	5,1°
Stearodipalmitin	58,5°	55,2°	3,2°

Beim Lagern des Schweinefettes steigt der Gehalt an freier Säure; er stieg z. B. in einem Fall in ca. 3 Monaten auf 4,70%.

Durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur wird die Haltbarkeit erhöht[7]).

---

[1]) Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 111 [1907].

[2]) Bömer, Chem.-Ztg. **37**, 890 [1913].

[3]) Frank, Biochem. Zeitschr. **50**, 273 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1992.

[4]) Schmidt, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**, 592 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 314.

[5]) Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **25**, 321; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1621; Chem.-Ztg. **37**, 890 [1913].

[6]) Vgl. Polenske, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **29**, 272; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1472.

[7]) Vitoux, Annales des Falsifications **5**, 31 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 744.

Hundefett (Bd. III, S. 187).

Hundeföten zeigen während der Entwicklung eine parallelgehende Zunahme der höheren Fettsäuren und des Unverseifbaren. Nach der Geburt ändert sich das Verhältnis, da die höheren Fettsäuren beträchtlicher zunehmen. Während des fötalen Zustandes scheinen außer der Ölsäure noch andere nicht gesättigte (stärker ungesättigte?) Fettsäuren vorhanden zu sein. Bei den Neugeborenen nimmt die Jodzahl ab und konvergiert gegen die des Depotfettes [1]).

Der normale Gehalt des Hundeblutes an höheren Fettsäuren und Cholesterin (Petrolätherauszug) schwankt zwischen 0,3—0,42%; er ist scheinbar im venösen Blut ein wenig höher als im arteriellen. Während der Resorption fettreicher Nahrung (besonders von Milch) steigt die Menge fast bis auf das Doppelte. Ebenso tritt bei Phlorrhizin- und Phosphorvergiftung eine Zunahme auf [2]).

Tigerfett. [3])

Das Fett soll größtenteils aus Glyceriden der Öl- und der Palmitinsäure bestehen.

Eine Probe zeigte die Säurezahl 133.

Die Konstanten zeigen außerordentliche Übereinstimmung mit denen des Wildkatzenfettes.

Spez. Gewicht bei 40°	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
0,8912	35°	200,8	57,7

Menschenfett (Bd. III, S. 174.)

Das Fett der Leber, der Niere und des Herzmuskels enthält neben gesättigten Säuren und Ölsäure beträchtliche Mengen von Säuren der Reihen: $C_nH_{2n-4}O_2$, $C_nH_{2n-6}O_2$ und vielleicht $C_nH_{2n-8}O_2$. Die Säuren geben Bromadditionsprodukte, die z. T. in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Essigsäure unlöslich sind, wie die bekannten bromierten Säuren $C_nH_{2n-8}Br_8O_2$ [4]).

Das Fett Neugeborener enthält nicht nur weniger Olein als das der Erwachsenen, sondern auch mehr flüchtige Fettsäuren, daher hat es auch eine höhere Verseifungszahl. Es schmilzt bei 46,5°, ist farblos und zeigt im Refraktometer keinen oder nur schwach gefärbten Dispersionsrand [5]).

Das Depotfett bei Krebs, Lipom- und Gliomgeschwülsten unterscheidet sich in bezug auf die Jodzahl nicht von dem der Nichtcarcinomatösen [5]).

Bei Carcinom und chronischen Infektionskrankheiten, wie Tuberkulose, chronischer Sepsis, bei Stoffwechselkrankheiten, wie Diabetes, sowie bei alten Personen häufen sich im Depotfett unverseifbare Substanzen; zuerst nimmt das Mesenterialfett dieselben auf, erst später das Unterhautfett [6]).

Der Gehalt an Unverseifbarem beträgt (nach 14 Untersuchungen) bei Carcinom 0,5824% gegen 0,3749% bei Nichtcarcinom. Das Unverseifbare besteht zu etwa $^1/_3$ aus Cholesterin, zu $^2/_3$ aus einer bei 25—32° schmelzenden Substanz, die vielleicht ein Alkohol oder ein Ester (?) ist, geringen Mengen einer bei 62—63° schmelzenden Substanz und gelben Lipochromen.

Diese Häufung ist eine Abwehrmaßregel oder Entgiftungserscheinung des Organismus. Das Cholesterin stammt z. T. aus zerfallenden Zellen, z. T. aus den Nebennieren, die das Cholesterindepot zu sein scheinen.

---

1) Constantino, Biochem. Zeitschr. **32**, 473 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 295.

2) Lattes, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 132 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1602.

3) Hooper, Pharmaceutical Journ. **89**, 519 [1912]; Chem. Revue **20**, 221 [1913].

4) Hartley, Journ. of Physiol. **36**, 17 [1907].

5) Wacker, Zeitschr. f. physiol. Chemie **78**, 349; Chem. Centralbl. **1912**, II, 543.

6) Wacker, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 383; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2131.

Hühnerfett (Bd. III. S. 192).

Neuerdings bestimmte Konstanten weichen von den bisher angegebenen z. T. nicht unwesentlich ab[1]):

	Spez. Gewicht bei 37,7°	Schmelzpunkt	Refraktometer bei 50°	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Acetylzahl
Fett	0,9065	23—27°	47,5	204,6	71,5	1,8	2,1	—
Fettsäuren.	0,8866	27—30°	36,5	208,3	73,6	—	—	25,4

Aus der Acetylzahl der Fettsäuren wurde der Gehalt des Fettes an „Ricinolsäure" zu 13,7% berechnet[2]); es ist jedoch dehr unwahrscheinlich, daß das Fett Ricinolsäure enthält.

Im Kükenfett wurde eine Lipase gefunden, die anscheinend in der zymogenen Form enthalten ist.

Truthahnfett (Bd. III, S. 192).

Die Verseifungszahlen des Fettes und der Fettsäuren werden niedriger als bisher, zu 200,5 bzw. 210,1, angegeben, das mittlere Mol.-Gewicht der Fettsäuren zu 287 [1]). Die Acetylzahl der Fettsäuren ist 18,4; die Angabe, daß das Fett die der Acetylzahl entsprechende Menge von 9,9% „Ricinolsäure" enthält, dürfte kaum richtig sein.

Eissturmvogelfett.[3])

Vorkommen: Im Körper des Eissturmvogels (Aestrelata lessoni).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett ist weich, braun gefärbt und zeigt einen stark fischigen Geruch.

Proben enthielten 3,5—4,3% freie Fettsäuren (als Ölsäure berechnet) und 1,76—2% Unverseifbares.

Spez. Gewicht bei 15,5°	Titer	Jodzahl (Wijs)
0,9351—0,9380	29,4°	89,1

Fette von niederen Tieren.

Die Fette von niederen Tieren, wie Würmern und Insekten, scheinen sämtlich größere Mengen unverseifbarer Stoffe zu enthalten. Sie bilden demzufolge vielleicht Übergangsglieder zu den animalischen Wachsen.

Ascaridenfett.[4])

Vorkommen: In den Schweine- und Pferdespulwürmern (Ascaris lumbricoides und Ascaris megalocephala). In der Trockensubstanz sind 10,88% Fette und Lipoide enthalten.

Darstellung: Extraktion mit Äther und Chloroform.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett enthält 24,72% Unverseifbares, das aus Ascarylalkohol $C_{32}H_{64}O_4$, Schmelzp. 83°, besteht, 6,61% Lecithin, 1,24% andere unbekannte Lipoide, 65,03% Gesamtfettsäuren und 2,40% Glycerin. Von den Fettsäuren seien (auf das Gesamtfett bezogen) ca. 31% gesättigt und ca. 34% ungesättigt; 31% (auf Fettsäuren bezogen) sind flüchtig, ca. 69% nicht flüchtig.

Unter den Fettsauren finden sich größere Mengen Ölsäure, Stearinsäure, wenig Palmitinsäure, Valeriansäure, Buttersäure, in geringerer Menge Ameisen-, Propion- und Akrylsäure.

---

[1]) Ross u. Race, Analyst **36**, 213 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 97.
[2]) Pennington u. Hepburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 210 [1912].
[3]) Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 405 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1703.
[4]) F. Flury, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **67**, 275 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1922.

Fett von Goussia gadi.[1])

Vorkommen: In Goussia gadi, einer Coccidienart.

Darstellung: Durch Extraktion der erkrankten Schwimmblasen von Gadus virens.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett ähnelt dem Fett degenerierter menschlicher Organe. Das Mol.-Gewicht und die Jodzahl der freien Säuren sind niedriger als bei den Säuren der Fischfette.

Das Fett ist besonders reich an freien Säuren und an Cholesterin, dieses ist z. T. als Fettsäureester vorhanden.

Chrysalidenöl (Bd. III, S. 174).

Eine Ölprobe enthielt gegen 10% Unverseifbares[2]).

Das Unverseifbare besteht nicht nur aus Cholesterin; es enthält bloß etwa 85% Alkohole und zwar neben Cholesterin ein zweites Sterin, das Bombycesterin[3]).

Ferner wurden aus dem Unverseifbaren zwei Kohlenwasserstoffe isoliert: ein bei 62,5° schmelzendes Oktokosan $C_{28}H_{56}$ und ein bei 41—42° schmelzender, anscheinend ebenfalls gesättigter Kohlenwasserstoff[2]).

Cochenillefett.[4])

Vorkommen: In der silbergrauen Cochenille zu 7,7%.

Darstellung: Extraktion mit siedendem Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett enthält nur 8% Glyceride, 89% freie Fettsäuren und 3% Unverseifbares (eine organgegelbe Substanz mit hoher Jodzahl).

Die Fettsäuren bestehen aus 35% Ölsäure, 8% Linolensäure und 57% Myristinsäure.

Schmelzpunkt	Säurezahl	Jodzahl	Jodzahl der Fettsäuren
32°	89	50,63	45,9

Mückenfett.)

(Chironomusfett.)

Vorkommen: In den Mückenarten Chironomus stereoarius, Chironomus plumosa und vielleicht auch Trichocera hiemalis.

Darstellung: Durch Benzol wurden aus ca. 12 g Rohmaterial, das sind ca. 141 000 Mücken, nicht ganz 1 g fettiger Substanz extrahiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fett bildet eine braungefärbte, halbfeste Masse von eigenartigem, unangenehmem Geruch; beim längeren Liegen oxydiert es sich und wird firnisartig hart.

Das Fett enthält 10,2% wachsartig festes Unverseifbares.

Milchfette (Butterfette).

Colostralfett (Colostrumfett).

Vorkommen: Im Colostrum, dem Milchdrüsensekret, das als Vorstufe der Milch kurze Zeit vor dem Geburtsakt und in den ersten Tagen nach demselben abgeschieden wird.

Der Fettgehalt des Colostrums schwankt viel mehr als der der reifen Milch[6]); der Gehalt von Kuhcolostren an ätherlöslichen Bestandteilen wird von 2,4—7% angegeben.

---

[1]) Penzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 109 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 883.

[2]) Menozzi u. Moreschi, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei Roma **17**, 95 [1908].

[3]) Vgl. Bd. III, S. 300.

[4]) Huerre, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 56 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 891.

[5]) Normann, Chem. Revue **20**, 187 [1913].

[6]) Burr, Berberich u. Berg, Chem.-Ztg. **37**, 69, 97, 146 [1913].

Der Fettgehalt des Colostrums einer Stute betrug[1]):

am 1. Tag	0,35%
„ 2. „	1,95%
„ 3. „	1,72%
„ 4. „	1,25%

Das Colostralfett unterscheidet sich vom Milchfett durch Geruch, Geschmack, Konsistenz und Schmelztemperatur[2]), zeigt aber immerhin deutlichen Milchfettcharakter und steht dem Körperfett nicht nahe.

Das Fett enthält mehr Cholesterin und Lecithin als Fett reifer Milch und weniger flüchtige Fettsäuren (die Verseifungszahl ist niedriger)[3]).

Die flüchtigen Fettsäuren nehmen vom ersten zum zweiten Tag stark zu, während sich in bezug auf die anderen Eigenschaften der Übergang in Milchfett nur allmählich vollzieht[4]).

Auf den geringen Gehalt an niedrigen Fettsäuren wird auch der höhere Schmelzpunkt des Fettes zurückgeführt[5]); derselbe wird stark schwankend zu 36—39,5[6]) und zu 40—44° angegeben[2]).

Es sollen aber auch flüssige, mit Körnern durchsetzte Fette vorkommen, besonders in den Colostren von Tieren, die zum erstenmal gebären. Durch fraktionierte Krystallisation kann das Fett in einen schwer löslichen, festen Teil und in ein in Äther leicht lösliches, viscoses Öl zerlegt werden[6]).

Das spez. Gewicht wurde zu 0,8648—0,8665 bestimmt.

Nach älteren Angaben läßt sich Colostrum nicht verbuttern, jedoch kann durch Zentrifugieren ein butterähnliches Produkt abgeschieden werden[7]).

Mit der 3fachen Menge Wasser verdünntes Colostrum läßt sich aber nach 8stündigem Stehen bei 4° im Faß verbuttern[8]). Die Butter wird als eine tiefgoldgelbe, ziemlich feste, fast wachsähnliche, im Innern krümelige Masse beschrieben. Ihr Geruch und Geschmack ist widerwärtig, sie schmilzt bei 35° und zeigt folgende Zusammensetzung:

16,51%	Wasser,
81,57%	Fett,
1,71%	stickstoffhaltige Substanzen,
0,16%	sonstige organische Substanzen,
0,05%	Asche.

Kuhbutterfett (Bd. III, S. 200).

Zusammensetung: Der Stand der Lactation ist von wesentlichem Einflusse auf die Zusammensetzung des Butterfettes. In den ersten 3—4 Monaten steigt der Gehalt an flüchtigen Säuren, sowohl an löslichen (bestimmt durch die Reichert-Meißl-Zahl) als auch an unlöslichen (bestimmt durch die Polenske-Zahl). Dann nehmen die flüchtigen, löslichen Säuren wieder ab, während die flüchtigen, unlöslichen Säuren auch weiterhin zunehmen. Die Abnahme an flüchtigen, löslichen Säuren kann durch passende Fütterung und Haltung der Tiere verhindert werden[9]).

[1]) Engel u. Dennemark, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 148 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 839.

[2]) Eugling, Über die Zusammensetzung des Kuhcolostrums der Gebirgsschläge. In: Petersen, Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung, Bremen 1878, Heft 2; s. a.: Jahresbericht über die Tätigkeit des landw. Versuchsstation des Landes Vorarlberg **1882**.

[3]) Burr, Berberich u. Berg, Chem.-Ztg. **37**, 69, 97, 146 [1913].

[4]) Engel u. Bode, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 169 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1604.

[5]) Nilson, Studier ofver Komjolkensfett. Stockholm 1886.

[6]) Eichloff, Über das Colostrumfett. Milchztg. Bremen **1897**; Chem. Centralbl. **1897**, I, 480.

[7]) Houdet, Contribution à l'étude du Colostrum de la vache. Annales de l'Inst. Pasteur **8** [1894].

[8]) Eichloff, Über das Colostralfett. Milchztg. Bremen **1897**; Chem. Centralbl. **1897**, I, 480. — Über Colostrum s. auch Weber, Milchwirtschaftl. Zentralhalle **6**, 433, 481, 543 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 250.

[9]) Beehrbohm, Milchwirtschaftl. Centralbl. **42**, 257, 289, 321, 449, 481, 513 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1320.

Der Gehalt an flüchtigen, löslichen und unlöslichen Säuren ist auch nach der Tageszeit verschieden; er ist bei der Morgenmilch größer als bei der Abendmilch (die Milchmenge ist am Morgen kleiner).

Bei der Untersuchung der Butter aus der Milch einzelner Individuen wurden folgende Grenzzahlen festgestellt[1]):

Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Verseifungszahl	Brechungsindex
13,58—32,44	0,99—4,89	213,1—242,4	40,7—48,2

Die Untersuchung der Fettsäuren verschiedener Buttersorten ergab folgendes[2]):

1. Flüchtige Säuren:

Das mittlere Mol.-Gewicht des löslichen Teiles schwankt von 93,2 bis 105,2, also zwischen den Werten für Buttersäure und Capronsäure; Ameisen- und Essigsäure sind daher höchst wahrscheinlich abwesend.

Das mittlere Mol.-Gewicht des unlöslichen Teiles schwankt von 189,4 bis 207,1; in Betracht kommen Capryl- bis Palmitinsäure; wahrscheinlich gehen noch relativ beträchtliche Mengen der letzteren bei der Reichert-Meißl-Zahlbestimmung über.

2. Nichtflüchtige Säuren:

Das mittlere Mol.-Gewicht des festen Teiles schwankt von 236,4—246,9, d. h. die Säuren bestehen vorwiegend aus Myristin- und Palmitinsäure; Stearinsäure ist höchstens in geringen Mengen vorhanden.

Das Vorkommen von Stearinsäure wurde jedoch auf andere Weise einwandfrei nachgewiesen: Aus einem Butterfette wurde Tristearin, aus einer anderen Probe ein Palmitodistearin und aus einer dritten Butterprobe ein Palmitodistearin und ein Stearodipalmitin isoliert[3]).

Der Gehalt eines Butterfettes an flüchtigen, löslichen Fettsäuren zeigte sich nach dreijährigem Lagern in verkorktem Gefäß als unverändert[4]).

Analytisches.

Zum Nachweis von Cocosfett in Butterfett wurden verschiedene neue Methoden, wie die von Fendler, Ewers, Shrewsbury und Knapp u. a. m., vorgeschlagen. Diese Methoden zeigen jedoch keine Vorzüge gegenüber der Bestimmung der Polenske-Zahl und können unter Umständen (bei Rübenblattfütterung, bei altmilchenden Kühen usw.) Verfälschungen vortäuschen[5])[6])[7]).

Die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren wurde bei 530 Proben zu 31,0—36,4 gefunden; sie ist nicht konstant genug, um zur Beurteilung der Unverfälschtheit beizutragen[8]).

Ghee (Büffelmilchfett) (Bd. III, S. 206).

Das Fett darf nicht mit dem ebenfalls Ghee genannten pflanzlichen Fett von Bassia butyracea Roxb. (Phulwarabutter) verwechselt werden.

Das Milchfett der ägyptischen Büffel heißt Samna[9]), auch Gamoosebutter[10]) [ebenso das Fett des Barbaryschafes, Ovis tragelaphus[11])].

---

[1]) Beehrbohm, Milchwirtschaftl. Centralbl. **42**, 257, 289, 321, 449, 481, 513 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1320.

[2]) Siegfeld, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **24**, 453 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1744.

[3]) Amberger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **26**, 65 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 891.

[4]) Crispo, Bull. Soc. Chim. Belg. **24**, 436 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 415.

[5]) Hepner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 758 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 727.

[6]) Amberger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 598 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 395.

[7]) Cribb u. Ellis Richards, The Analyst **36**, 327 [1911]. — Revis u. Richards Bolton, The Analyst **36**, 333 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 728.

[8]) v. Raalte u. Lichtenbelt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 81 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 137.

[9]) Trimen, The Analyst **38**, 242 [1913].

[10]) Richmond, Chem.-Ztg. **15**, 1791 [1891].

[11]) Richmond, The Analyst **38**, 252 [1913].

Die Reichert-Meißl-Zahlen reiner Proben wurden in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben zu 28,4—29,8 gefunden [1]).

Andere Angaben [2]), nach denen die Reichert-Meißl-Zahl nur 18,24, die Verseifungszahl nur 206,8 (Neutralisationszahl der Fettsäuren 204,9) beträgt, beziehen sich auf Proben abnormaler Zusammensetzung oder sind durch Beobachtungsfehler bedingt.

Ziegenbutterfett.

Der Fettgehalt der Ziegenmilch beträgt im Durchschnitt ca. 4% [3]), bei altmelkenden Ziegen steigt er angeblich auf 6,5—7,5% [4]). Die Ziegenbutter enthält durchschnittlich 82,11% Fett, das 86,5—87,3% unlösliche Fettsäuren gibt [4]).

Konstanten [5]).

Spez. Gewicht bei 15°	Spez. Gewicht bei 100°	Brechungsindex	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,9312	0,8669	1,4569	27—38,5°	24° 31° [6])	221,6	23—25 28,6 [6])	30,4—34,6

Schafbutterfett.

Die Schafmilch enthält 7—7,4% Fett, das 88,5% unlösliche Säuren gibt [7]).

Die Konstanten sind denen des Ziegenbutterfettes sehr ähnlich [8]).

Spez. Gewicht bei 100°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Refraktometer bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Jodzahl
0,8693	29—30°	12°	44,4	227,8	26,7—32,9	35,14

Renntierbutterfett.

Die Renntiermilch enthält 22,4% Fett; die durchschnittliche Größe der Fettkügelchen ist 5 μ [9]).

Das Fett enthält 86—89% unlösliche Fettsäuren [10]); es wird leicht ranzig.

Konstanten [10]).

Spez. Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Brechungsindex	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Polenske-Zahl	Jodzahl
0,9428	37—42°	34—39°	1,4647	219,2 bis 226,1 [9])	31,4 bis 34,6 [9])	1,1	23,3 [9]) bis 25,1

Kamelbutterfett.

Die Milch der Kamelstute enthält im Mittel 5,4% Fett, das nach der Verbutterung fest ist und farblos oder graustichig aussieht [11]).

Die Butter enthält 88,3% „feste" (soll heißen unlösliche) und 8,6% flüchtige Säuren [12]). Die Verseifungszahl ist niedriger als die anderer Butterfette, ausgenommen das des

[1]) Bolton u. Revis, The Analyst **36**, 392 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 979.
[2]) Kesava-Menon, Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 1428 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 502.
[3]) Ujhelyi, Milchztg. **34**, 403 [1905].
[4]) König, Nahrungs- u. Genußmittel. 4. Aufl. **2**.
[5]) Solberg, zit. nach Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. 5. Aufl. S. 980.
[6]) Pizzi, Staz. sperim. agrar.-ital. **26**, 615 [1894].
[7]) Trillat u. Forestier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1517 [1902].
[8]) Petkow, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 826 [1901]. — Pizzi, Staz. sperim. agrar. ital. **26**, 615 [1894].
[9]) Barthel u. Bergman, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **26**, 238 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1606.
[10]) Solberg, zit. nach Benedikt, Analyse der Fette. 5. Aufl. S. 981.
[11]) Barthe, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **21**, 386 [1905].
[12]) Vamvakas, Annales de Chim. analyt. appl. **10**, 350 [1905].

Walfisches, die Jodzahl höher; sie gleichen am meisten den entsprechenden Kennzahlen des Frauenmilchfettes.

Schmelzpunkt	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Oleorefraktometer	Verseifungszahl	Jodzahl
38°	47°	20°	208	55,1

Eselinbutterfett.

Die Eselinnenmilch ist auffällig fettarm. Bei 392 Proben wurden im Maximum 0,7%, im Mittel nur 0,125% Fett gefunden[1]). Als höchster Wert wird von anderer Seite 1,15% angegeben[2]).

Die Reichert-Wollny-Zahl des Fettes ist 13,1 [3]).

Frauenmilchfett.

Der Fettgehalt der Frauenmilch wird zu etwa 3,3%[4]) bis 3,7%, maximal (am Schluß der Lactation) zu ca. 5% angegeben[5]). Das Fett ist in der Milch wesentlich feiner emulgiert, als das Fett in der Kuhmilch.

Darstellung: Stehenlassen der Milch bis zum Aufrahmen, Verbuttern des Rahmes, Ausschmelzen des Fettes und Extrahieren mit Äther[6]).

Zusammensetzung: Das Fett enthält 0,35—0,42% Unverseifbares und gibt 95,1 bis 95,35% Gesamtfettsäuren vom mittleren Mol.-Gewicht 259,6—261,0 [7]), die bei 37—39° schmelzen.

Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren wurde viel geringer als in anderen Milchfetten, zu 1,48%, gefunden; von denselben ist die Hälfte wasserlöslich. Die flüchtigen Säuren bestehen zum größten Teil aus Capryl- neben wenig Capronsäure und vielleicht sehr geringen Mengen von Buttersäure.

Die wasserunlöslichen Fettsäuren zeigen das mittlere Mol.-Gewicht 265; sie enthalten 52—53,8% Ölsäure (auf Fett bezogen 50,5—51,5%); die gesättigten Säuren bestehen wahrscheinlich zu 25—35% aus Palmitinsäure; der Rest dürfte Caprin-, Laurin- und Myristinsäure sein[7]).

Die Zusammensetzung des Fettes wird übrigens schon von geringen Mengen des Nahrungsfettes sehr beeinflußt[8]).

Konstanten[7]).

	Refraktion bei 40°	Verseifungszahl	Reichert-Meißl-Zahl	Mol.-Gewicht der Reichert-Meißl-Säuren	Polenske-Zahl	Mol.-Gewicht nach Polenske-Zahl	Jodzahl
Fett	47,6 bis 48,75	205 bis 209 [6])	1,5 bis 2,65	—	1,45 bis 2,20 [6])	—	45,65 bis 46,25
Nicht flüchtige Fettsäuren	34,6 bis 35,2	214,5 bis 216,5	—	128,9	—	193,7	47,2 bis 48,4

Das Colostrum der Frau zeigt die Jodzahl 60 [9]). Die Jodzahl sinkt bei Beginn der Milchsekretion.

---

[1]) Wagner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, C.8 [1906].
[2]) Ellenberger, Archiv f. Anat. u. Physiol., Phys. Abt. **1902**, 313.
[3]) Pizzi, Staz. sperim. agrar. ital. **26**, 615 [1894].
[4]) Söldner u. Camerer, Zeitschr. f. Biol. **1892** 33, 43, 535; **1895**, 36, 277.
[5]) Irtl, Archiv f. Gynäkol. **50**, 368 [1896].
[6]) E. Merkel, Pharm. Zentralhalle **53**, 495 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 45.
[7]) Arnold, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **23**, 433 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 2042.
[8]) Gogitidse, Zeitschr. f. Biol. **46**, 403 [1905]; s. auch Merkel, l. c.
[9]) Eichelberg, Archiv f. Kinderheilk. **43**, 1 [1907].

Wachse.

Vegetabilische Wachse.

Pisangwachs (Bd. III, S. 211).

Die Angabe, daß das Wachs hauptsächlich aus dem Pisangcerylester und der Pisangcerylsäure besteht, sollte lauten: Aus dem Pisangcerylester der Pisangcerylsäure.

Gondangwachs (Bd. III, S. 211).

A. a. O., letzte Zeile, ist statt: „Ficoceryl und Ficocerylat" zu lesen „Fiocerylfiocerylat". Da das Wachs mitunter auch als „Getahwachs" bezeichnet wird, sei auf die Gefahr einer Verwechslung mit dem „Gheddawachs" der ostindischen Bienen hingewiesen.

Balanaphorenwachs[1]) (Bd. III, S. 213).

Darstellung: Durch Extrahieren der getrockneten Knollen mit Äther, Schmelzen des Ätherlösungsrückstandes, Filtrieren und Umkrystallisieren wird reines Balanophorin erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung ist eine weiße, wachsähnliche Masse, die bei 56—57° schmilzt. Sie löst sich in ca. 140 Teilen 95proz. heißem Äther und in 50 Teilen heißem Aceton; auch in Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und in warmer konz. Schwefelsäure ist es löslich. Von siedenden konz. Alkalien wird Balanophorin nicht angegriffen, beim Schmelzen mit Ätzkali bei 210° entsteht Palmitinsäure.

Bei der Destillation im Vakuum werden 2 Fraktionen, Siedep. 240–250° bzw. 350 bis 370° erhalten; erstere besteht aus Palmitinsäure, die zweite ist eine gelbe, durchsichtige, spröde Substanz, die durch alkoholische Kalilauge nicht angegriffen wird.

Die Bruttoformel des Balanophorins ist $[C_{12}H_{20}O]_n$.

Baumwollwachs[2]) (Bd. III, S. 213).

Ein durch Extraktion mit Äther erhaltenes Baumwollwachs schmolz viel niedriger als bisher beobachtet wurde, bei 55—60°.

Dieselbe Probe zeigte die Verseifungszahl 163,2 und die Jodzahl 3,80, während ein mit Alkohol extrahiertes Wachs wohl in der Verseifungszahl = 159 übereinstimmte, aber die relativ hohe Jodzahl von 22,1 aufwies.

Schellackwachs[3]) (Bd. III, S. 213).

Kennzahlen eines reinen (im Laboratorium dargestellten) Musters:

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Acetylzahl	Mittleres Mol.-Gewicht der Fettsäuren
59—60°	57,6	57,4	278

Aus der Verseifungszahl und Acetylzahl berechnet sich der Gehalt an Alkoholen zu etwa 50%.

---

1) Simon, Monatshefte f. Chemie **32**, 89 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, **I**, **1300**.
2) Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 396 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, **I**, **1643**.
3) Benedikt u. Ulzer, Monatshefte f. Chemie **9**, 579 [1888].

Candelillawachs (B. III, S. 214).

Vorkommen: Als Stammpflanze wird auch Pedilanthus pavonis, Euphorbiaceae, angegeben[1]). Das Wachs wird mitunter als Canutillawachs bezeichnet[2]).

Darstellung: Die geschnittenen Pflanzenteile werden in Säcken oder Drahtkörben in siedendes Wasser eingehängt, das Wachs abgeschöpft und durch Zusatz von 0,5—1% Schwefelsäure gereinigt[1])[2]).

Das Abschmelzen des Wachses von den Pflanzen wird aber auch durch Wasserdampf in eigenen Apparaten vorgenommen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Wachs enthält 2—3% Feuchtigkeit und bis 3% Verunreinigungen.

Es ist zu 2—3% in 70proz. Alkohol löslich.

Zusammensetzung: Entgegen früheren Angaben soll das Wachs nur 65—75% unverseifbare Bestandteile enthalten[1]). Es besteht aus 18—20% Harz, 74—76% Dotriacontan $C_{32}H_{66}$ und 5—6% eines Oxylactons $C_{30}H_{58}O_3$, identisch oder isomer mit Lanocerinsäurelacton[3]). Die Angabe, daß es auch Hentriacontan enthielte[4]), ist unrichtig; für das Vorkommen von Hentriacontan in Naturprodukten ist überhaupt noch kein sicherer Nachweis erbracht[3]).

Das Harz scheint kein integrierender Bestandteil des Candelillawachses zu sein, sondern sich erst bei der Bereitung des Handelsproduktes zu bilden; demnach könnte die frühere Angabe, daß das Wachs ca. 91% unverseifbare Substanzen enthielte, richtig sein und sich auf eine Probe von ursprünglicher Beschaffenheit beziehen.

Während die früheren analytischen Angaben außerordentliche Abweichungen zeigen, stimmen die Resultate verschiedener neuer Bestimmungen wohl nicht mit den bisher vorliegenden, aber untereinander, sehr gut überein.

	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunnt	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Verhältniszahl
Helles Wachs[2])	0,9360 bei 15°	—	—	19,16	55,23	36,07	—	1,882
Braunes Wachs[2])...	0,9930 bei 15°	68,4°	63,8°	21,13	54,95	33,81	—	1,600
Wachse unbestimmter Qualität[1])....	0,950 bis 0,990	68° bis 70°	66°—68°	13—18	50—60	—	15—20	—

Kaffeebohnenwachs.[5])

Vorkommen: In den Kaffeebohnen, den Samen von Coffea arabica L.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rohes Kaffeewachs, ein Gemenge von Wachs und Kaffeebohnenöl ist eine nach Caprinsäure riechende ziemlich harte Masse, die an Petroläther noch 54% Öl abgibt. Das entölte Wachs ist ein lichtbraunes, geschmack- und geruchloses Pulver; es wird durch Wasserdampf und Eisessig von beigemengten stickstoffhaltigen Substanzen befreit.

Das reine Wachs ist leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigsäure, etwas schwerer in Äther, sehr wenig in Ligroin. Es reagiert neutral, beim Schmelzen tritt Schwarzfärbung ein, Mineralsäuren wirken verkohlend. Wässerige Laugen greifen das Wachs nur wenig an; es kann nur durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge unter Druck verseift werden.

Kaffeebohnenwachs ist der Carnaubasäureester eines Harzalkohols, ein Tannolresin und zwar ein dem Schellackharz vergleichbares „Aliphatoresin".

---

[1]) Lüdecke, Seifensiederztg. **39**, 793 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 878.

[2]) Niederstadt, Chem.-Ztg. **35**, 1190 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1698.

[3]) Hans Meyer u. Soyka, Monatshefte f. Chemie **34**, 1159 [1913]; Chem.-Ztg. **37**, 727 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1162.

[4]) Fraps u. Rather, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**, 454 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 764.

[5]) Hans Meyer u. Eckert, Monatshefte f. Chemie **31**, 1227 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 742.

Coniferenwachse.[1])

Vorkommen: In den Nadeln von Coniferen (Juniperus Sabina, J. communis, Picea excelsa, Pinus sylvestris, Thuja occidentalis).

Darstellung: Durch Auskochen der Nadeln mit 90proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Die Coniferenwachse sind konstitutionell von allen anderen Wachsarten vollständig verschieden und bilden eine eigene Klasse chemischer Verbindungen.

Sie enthalten keine alkoholischen Komponenten, sondern sind innere Ester aliphatischer Oxysäuren $CnH_2n(OH)COOH$. (Ob auch andere Oxysäuren vorkommen, ist noch nicht festgestellt worden.) Die Hauptbestandteile der Coniferenwachse entsprechen der allgemeinen Formel:

$$C_nH_{2n}-(OH)-CO[OC_nH_{2n}CO]_xOC_nH_{2n}COOH.$$

Diese Verbindungen gleichen nach Bougault und Bourdier konstitutionell den Polypeptiden, weshalb für sie der Sammelname Estolide vorgeschlagen wurde. (Passender wäre der Vergleich mit den inneren Estern der aromatischen Oxysäuren, den Depsiden.) Von Komponenten der Estolide wurden bisher zwei Oxysäuren, die weit verbreitet zu sein scheinen, isoliert: Die bei 82° schmelzende Sabininsäure, die als 12-Oxylaurinsäure $CH_2(OH)(CH_2)_{10}COOH$ identifiziert wurde und die Juniperinsäure, Schmelzp. 84°, welcher die Konstitution der 16-Oxypalmitinsäure $CH_2(OH)(CH_2)_{14}COOH$ zukommt. Im Wachs von Juniperus Sabina wurde ferner die Thapsiasäure, Tetradekamethylendicarbonsäure, gefunden, die auch im Wachs von Thuja occidentalis vorzukommen scheint[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Coniferenwachse haben hohe Schmelzpunkte; das Wachs von Juniperus Sabina schmilzt bei 73—78°; durch Behandeln mit Lösungsmitteln wird es in bei 68°, 72°, 76° und 82° schmelzende Fraktionen zerlegt.

Die Fraktionen von Juniperus-Wachs zeigen Säurezahlen von 25—54.

Durch alkoholisches Kali werden die Wachse gespalten. Die Verseifungszahl des Juniperus-Wachses liegt bei etwa 230.

Animalische Wachse.

Flüssige Wachse.

Walratöl (Bd. III, S. 215).

Zusammensetzung: Walratöl enthält anscheinend auch Kohlenwasserstoffe und Glyceride. Ein rohes Öl, das noch Spermaceti enthielt, zeigte einen Gehalt von 1,32% Glycerin[3]), zwei andere Ölmuster (Kopföle) enthielten 1,53 bzw. 2,51% Glycerin[4]), entsprechend etwa 13—25% Glyceriden.

Ein noch spermacetihaltiges Öl gab 14,2% feste und 85,8% flüssige Säuren. Die festen Säuren schmolzen bei 32°, ihre Neutralisationszahl war 242,5, die flüssigen Säuren zeigten die Neutralisationszahl 228,7 und die Jodzahl 75,6[3]). Aus den flüssigen Säuren zweier Proben wurden Fraktionen im Betrage von 7,5% isoliert, deren Jodzahlen von 130,3—159,5 (bei Neutralisationszahlen von 183,4 und 187,9) das Vorhandensein mehrfach-ungesättigter Säuren beweisen.

Walratöle geben bis 3,7% ätherunlösliche Bromide[5]), enthalten demnach auch geringe Mengen von dreifach-ungesättigten Säuren.

Die Walratöl-Fettsäuren geben die Elaidinreaktion.

---

[1]) Bougault u. Bourdier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1311 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 718; **1910**, I, 1980.

[2]) Bougault, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 101 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 820.

[3]) Fendler, Chem.-Ztg. **29**, 555 [1905].

[4]) Dunlop, Journ. Soc. Chem. Ind. **1908**, 63.

[5]) Walker u. Warburton, The Analyst **26**, 237 [1902]. — Dunlop, Journ. Soc. Chem. Ind. **1908**, 63.

Döglingsöl (Bd. III, S. 216).

(Döglingstran.)

Zusammensetzung: Das Döglingsöl enthält außer den Fettsäureestern von ungesättigten Wachsalkoholen auch Glyceride; der Glyceringehalt wird — vielleicht zu hoch — mit 2,26—2,56% angegeben, der Gehalt an Alkoholen zu etwa 38—39%[1]). Von den Fettsäuren ist ein kleiner Teil mehrfach ungesättigt. Eine Probe gab 3% ätherunlösliche Bromide[1]).

Eissturmvogelwachs.[2])

Vorkommen: Das Wachs wird aus den Nasenlöchern des Eissturmvogels (Aestrelata lessoni) und verwandter Arten abgeschieden und im Magen der getöteten Tiere gefunden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es ist eine strohgelb bis hellrubinrot gefärbte, bei 0° feste, durchscheinende Masse, die schwachen, nicht unangenehmen, fischigen Geruch zeigt. Die rote Farbe bleicht durch Behandlung mit Schwefelsäure zu strohgelb.

Das Wachs enthält 36,9% Alkohole, die bei 30,5—31,5° schmelzen. Die Hauptmenge derselben ist in Form von Estern enthalten. Eine Probe enthielt 2,23% freie Fettsäuren. Glycerin konnte nicht nachgewiesen werden.

Spez. Gewicht bei 15,5°	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)
0,8819—0,8858	125,9	71

Feste Wachse; Insektenwachse.

Propolis (Bd. III, S. 219 [unter Bienenwachs]).

(Vorwachs, Klebwachs).

Abstammung: Aus dem Öl bzw. dem Balsam der Pollenkörneroberfläche; nicht von Pappel- und Weidenknospen[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Propolis bildet eine im frischen Zustande sehr weiche, später immer noch zwischen den Fingern erweichende, knetbare und klebrige Masse; es ist grünlichgelb bis rotbraun, selbst leberbraun gefärbt, zeigt stark aromatischen Geruch und bitteren Geschmack[3])[4]).

Zusammensetzung: Die Resultate der neueren Untersuchungen über die Bestandteile von Propolis weichen von den früheren spärlichen Angaben[4]) ab, stimmen aber untereinander ziemlich gut überein[5])[6]).

Verschiedene Proben enthielten bis über 5% Verunreinigungen, 4—6% flüchtige Substanzen, ca. 5% „Propolisbalsam" (in heißem Petroläther und in 70proz. Alkohol löslich), etwa 65—70% „Propolisharz" (in heißem Petroläther unlösliche, in 96proz. Alkohol lösliche Stoffe) und 15—16% Bienenwachs[5])[6]).

Eine andere Propolisprobe enthielt ca. 7% flüchtige Stoffe (ätherische Öle und Wasser), 8,7% Balsam, 43,6% Harz und etwa 30% Bienenwachs[7]). Der Propolisbalsam ist ein klarer, goldgelb bis bräunlich gefärbter, stark aromatisch riechender Sirup. Die Säurezahl einer Probe war 112, die Verseifungszahl 173,8.

---

[1]) Dunlop, Journ. Soc. Chem. Ind. **1908**, 63.
[2]) Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 405 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1703.
[3]) Küstenmacher, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **21**, 65 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 992.
[4]) Greshoff u. Sack, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1903**, 139.
[5]) Heiduschka u. Vogel, Pharm. Zentralhalle **53**, 1087 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1573.
[6]) Dieterich, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 1688 [1907].
[7]) Bohrisch, Pharm. Zentralhalle **48**, 929 [1907].

Propolisharz ist schwarzbraun gefärbt, teigig und schmilzt bei 67°. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 101° zeigt es nach dem Erkalten die Konsistenz von hartem Tolubalsam. Mit Eisessig und 1—2 Tropfen Schwefelsäure gibt das Harz nach einiger Zeit eine Rotfärbung.

Das Propoliswachs zeigt die Konstanten von normalem Bienenwachs.

Bienenwachs (Bd. III, S. 219).

Zusammensetzung: Das Bienenwachs enthält neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte; wie die folgende Zusammenstellung der Schmelzpunkte und Jodzahlen von Kohlenwasserstoffen reiner Wachse zeigt, sind die ungesättigten Verbindungen in weitaus geringerer Menge vorhanden:

Schmelzpunkt	49,5° [1])	51,0° [2])	55,2° [3])
Jodzahl	22,05	22,5	20,1

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Wachs ist optisch aktiv, eine Lösung von 5% gelbem Wachs in Chloroform zeigte im 200 mm-Rohr eines Saccharimeters 10,15° Rechtsdrehung[4]).

Die Brechungsindices von Wachsproben wurden bei 75° zu 1,4398—1,4451 gefunden[5]). Die Bestimmung des Brechungsindex ist zur analytischen Kontrolle der Reinheit brauchbar. Über die Beständigkeit von Bienenwachs gaben Funde aus der Wikingerzeit Aufschluß. Die vermutlich etwa 1000 bzw. 1200 Jahre alten Wachse waren praktisch unverändert; sie zeigten das Aussehen und die Eigenschaften von normalem, ungebleichtem Bienenwachs[6]).

Die von tropischen Bienenarten erzeugten Wachse: Gheddawachs und Trigonawachs, sind vom Wachse der Apis mellifica mehr oder weniger verschieden.

Gheddawachs.

Vorkommen: Das Wachs stammt von drei, der Honigbiene verwandten ostindischen Arten: Apis dorsata, A. florea und A. indica.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gheddawachs ist eine bräunlichgelbe, bei Sommertemperatur zähe, plastische Masse; in der Kälte spröde, von kleinkörnigem Bruche. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Benzol und in Petroläther, wenig löslich in Alkohol. Das Wachs enthält Cerotinsäure und Melissinsäure, von Alkoholen nur Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O$ und zwar hauptsächlich als Ester[7]).

Die Kohlenwasserstoffe sollen mit denen des Bienenwachses identisch sein. Die Schmelzpunkte derselben werden zu 70° bzw. 58° angegeben. Der höher schmelzende Kohlenwasserstoff könnte das Reduktionsprodukt der Melissinsäure $C_{30}H_{62}$ sein, der andere das der Cerotinsäure $C_{26}H_{54}$, oder er ist ein anderes Hexacosan. Nach der Analyse weicht das Wachs der drei indischen Arten besonders durch die niedrigere Säurezahl und die entsprechend höhere Esterzahl vom europäischen Wachs ab[8]).

Mittelwerte.

Wachs von	Säurezahl	Esterzahl
Apis dorsata	7,0	89,4
Apis florea	7,5	95,6
Apis indica	6,8	89,6

[1]) Buisine, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 754.
[2]) Mangold, s. Lewkowitsch, Technology 4. ed. **2**, 754.
[3]) Ahrens u. Hett, s. Lewkowitsch, l. c.
[4]) Engler, Chem.-Ztg. **30**, 711 [1906].
[5]) Feldstein, Journ. of Ind. and Eng. Chem. **4**, 498 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1947.
[6]) Chem.-Ztg. **37**, 1350 [1913].
[7]) Lipp u. Kuhn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **86**, 184 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 722.
[8]) Hooper, Agricultural Ledger, Calcutta **7**, 73 [1904]. — Buchner, Chem.-Ztg. **30**, 529 [1906].

Trigonawachs.

Das Wachs der Trigona unterscheidet sich wesentlich von dem der echten Bienen; es gleicht im Aussehen und in der Konsistenz mehr dem Vorwachs als echtem Bienenwachs

[1]	Schmelzpunkt	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Mittelwert	70,5°	20,8	89,6	110,4	42,2
Höchster Wert	76°	22,9	128,3	150,0	49,6
Niedrigster Wert	66°	16,1	55,2	73,7	30,2

Hummelwachs (Bd. III, S. 223).

Zusammensetzung: Das Wachs besteht wahrscheinlich zur Hauptsache aus dem Alkohol $C_{34}H_{70}O$; Schmelzp. 75° [2]). Dieser sog. „Hummelalkohol" ist entgegen der früheren Annahme mit dem Psyllaalkohol nicht identisch; er gibt beim Schmelzen mit Natronkalk nicht Psyllasäure, sondern niedriger schmelzende Spaltungsprodukte [3]).

[1]) Hooper, Agricultural Ledger 7, 73 [1904].
[2]) Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie 26, 56 [1903].
[3]) Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie 72, 455 [1911]; Chem. Centralbl. 1911, II, 769.

Phosphatide.

Von

Dionys Fuchs-Budapest.

A. Tierische Phosphatide (Bd. III, S. 230).

Lecithin und „Lipoide" (Bd. III, S. 230).

Grün und Kade[1]) haben folgenderweise versucht Lecithin synthetisch darzustellen: Es wurde zuerst der Äthylenglykolchlorhydrinester der Distearinphosphorsäure dargestellt und in das Molekül des gemischten Esters Trimethylamin eingeführt. Auf diese Weise gelangten sie zu folgender Verbindung:

$$C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_4Cl) \cdot O \cdot NH(CH_3)_3 ,$$

welche das Trimethylamin festgebunden, hingegen das Chloratom in ionogener Bindung enthielt. Somit mußte salzsaures Lecithin vorliegen. Es ist ihnen jedoch nicht gelungen, die freie Base mit genügender Sicherheit als Lecithin zu charakterisieren. Andererseits aber fanden Malengreau und Prigent[2]) in ihren Untersuchungen über die Hydrolyse des Lecithins, daß das „Cholin sich nicht nach Art eines Phosphorsäureesters verhält" und wollen die Richtigkeit der von Strecker aufgestellten Konstitutionsformel des Lecithins in Zweifel ziehen.

Vorkommen: Nach Serono und Palozzi[3]) enthalten 100 g frischer Eidotter 11,05 bis 12,09 g Lecithin, während Barbieri[4]) auf chemischem, physikalischem und physiologischem Wege nachzuweisen trachtet, daß das Lecithin des Eigelbs ein Gemisch verschiedener Stoffe ist. Der Phosphatidgehalt des Blutes normaler und schwangerer Frauen sowie neugeborener Kinder ist der gleiche[5]). Placenten von Luetischen haben einen größeren Gehalt an Lipoiden: 0,75% gegen den normalen 0,42%. Die Vermehrung ist auf einen größeren Gehalt an Lecithin, bei Frühgraviden außerdem auf eine Vermehrung der Cholesterinester zurückzuführen[6]). Die Buttermilch enthält beinahe das ganze Lecithin der Milch in prozentischer Übereinstimmung und enthält mindestens ebensoviel, häufig sogar noch mehr Lecithin als Frauenmilch[7])[8]). Demgegenüber behauptet Njegovan[9]), daß die Milch Phosphatide überhaupt nicht enthält und daß die bei verschiedenen Forschern beobachtete phosphorhaltige Substanz nicht mit den Phosphatiden identisch sein dürfte.

In der Pseudochylusflüssigkeit kommt das Lecithin als eine Adsorptionsverbindung mit Globulin vor[10]).

Bildung: Die Versuche Fingerlings[11]) sowie von Mc Collum, Halpin und Drescher[12]) zeigen, daß der tierische Organismus nicht nur aus abgebauten organischen Phosphorverbin-

[1]) Grün u. Kade, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3367 [1912].
[2]) Malengreau u. Prigent, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 107 [1912].
[3]) Serono u. Palozzi, Arch. di Farmacol. sperim. **11**, 553 [1911].
[4]) Barbieri, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 312 [1912].
[5]) Hermann u. Neumann, Biochem. Zeitschr. **43**, 47 [1912].
[6]) Bienenfeld, Biochem. Zeitschr. **43**, 245 [1912].
[7]) Marre, Rev. gén. de Chim. pure et appl. **14**, 56 [1911].
[8]) Dornic u. Daire, Annales des Falsifications **3**, 533 [1910].
[9]) Njegovan, Biochem. Zeitschr. **54**, 78 [1913].
[10]) Mackenzie Wallis u. Schölberg, Quarterly Journ. of Med. **3**, 301 [1910].
[11]) Fingerling, Biochem. Zeitschr. **38**, 448 [1912].
[12]) Mc Collum, Halpin u. Drescher, Journ. of Biol. Chem. **13**, 219 [1912].

dungen synthetisch Lecithin zu bilden befähigt ist, sondern auch aus anorganischen Phosphaten bzw. aus fett- und lecithinfreien Substanzen. Dieser Aufbau erfolgt offenbar ebenso leicht und vollkommen, wenn dem tierischen Organismus die zur Deckung des Phosphorbedarfs nötige Phosphorsäure lediglich in Form von anorganischen Phosphaten zur Verfügung steht, als wenn organische Phosphorverbindungen dargeboten werden.

Nachweis. Nach Casanova[1]): Die zu untersuchende Flüssigkeit wird zum Verjagen von etwa vorhandenem, die Reaktion störendem Alkohol längere Zeit auf 50—60° erwärmt, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung konzentriert. Nach dem Versetzen mit Ammoniummolybdatlösung (10proz.) und Überschichten mit konz. H_2SO_4 bildet sich bei Anwesenheit von Lecithin eine kirschrote Zone, welche allmählich über Grüngelb in Tiefblau übergeht. Cholesterin und Phytosterin stören den Nachweis nicht. Siedler[2]), der diese Reaktion nachprüfte, empfiehlt eine kleine Menge der Substanz im Reagensglase mit Ammoniummolybdatlösung zu durchmischen und dann mit konz. H_2SO_4 zu unterschichten. Bei Anwesenheit von Lecithin tritt sofort Blaufärbung ein.

Bestimmung. Nach Cohn[3]): Die Bestimmung zerfällt in die Extraktion des Lecithins, die Reinigung und die Veraschung des Extraktes, nebst Bestimmung von P_2O_5. Zur Extraktion wird das feingepulverte Präparat zweimal mit Alkohol (96proz.) mehrere Stunden digeriert, und zwar das erstemal bei gewöhnlicher Temperatur, das zweite Mal am schwach siedenden Wasserbade unter Rückfluß. Der Rückstand wird dann mit Sand verrieben, nochmals mit Alkohol und darauf mit Chloroform 2 Stunden lang am Rückflußkühler digeriert. Bei fettreichen Produkten empfiehlt es sich, die Extraktion mit Chloroform unmittelbar nach der Behandlung mit kaltem Alkohol vorzunehmen, um die Extraktion mit heißem Alkohol zu erleichtern. Der nach dem Verdunsten der alkoholischen und chloroformischen Auszüge verbleibende Rückstand wird durch zweistündiges Digerieren mit Chloroform gereinigt. Die Veraschung kann auf trockenem Wege oder nach Neumann oder auch nach Vozárik erfolgen. Die Asche wird in HNO_3 gelöst, P_2O_5 am sichersten mit Ammoniummolybdat gefällt und schließlich als MgP_2O_7 gewogen.

Betreffend die Bestimmung des Lecithins in der Milch vgl. bei Njegovan[4]), in Öl bei Fresenius und Grünhut[5]), in Medizinaltabletten bei Virchow[6]), des weiteren bei Salzmann[7]), Sattler[8]), Casanova[9]) und Collison[10]).

Physiologische Eigenschaften: a) Nach den Untersuchungen von Loewe[11]) kann man als erwiesen annehmen, daß im Gegensatz zu der Auffassung Overtons, der die Ansicht vertrat, daß die sog. Vitalfärbung auf die auswählende Löslichkeit der lipoiden Substanzen beruhe, sich bei diesen Färbungen, wie bei allen Färbeprozessen, um eine Adsorption handelt. Die Aufnahme von Chloroform durch die weiße Hirnsubstanz sowie von Nicotin sowohl durch weiße, als auch durch graue Hirnsubstanz, ist eine adsorptive; auch die Bindung des Tetanustoxins durch Lipoide ist gegenwärtig als Adsorption aufzufassen. Ob diese und ähnliche Prozesse zwischen Lipoiden und bei diesen Theorien in Frage kommenden Substanzen dem Henry-Nernstschen Absorptionsgesetze folgen, ist durch Loewes Untersuchungen wenigstens als höchst zweifelhaft dahingestellt worden. Die Aufnahme von basischen Farbstoffen, organischen Lösungsmitteln und in Wasser gelösten organischen Substanzen durch Lipoide ist nach Loewe keine lineare Funktion der Konzentration, sondern wird durch eine Adsorptionsisotherme bestimmt. Dementsprechend ist von den lipoiden Komponenten der Zellmembran, soweit sie nicht nach dem Zellinneren zu frei beweglich sind, keine Erleichterung, sondern vielmehr eine Hysterese der Aufnahme ins Innere zu erwarten.

b) Nach Minami[12]) bewirkt das Lecithin eine Hemmung der Wirksamkeit der Diastase (aus Speichel), während die durch Äther, Petroläther und Benzol extrahierbaren Phosphatide

---

[1]) Casanova, Boll. Chim. Farm. **50**, 309 [1911].
[2]) Siedler, Apoth.-Ztg. **26**, 912 [1911].
[3]) Cohn, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **19**, 54 [1913], vgl. auch **17**, 17 [1911].
[4]) Njegovan, Biochem. Zeitschr. **29**, 491 [1910].
[5]) Fresenius u. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **50**, 90 [1910].
[6]) Virchow, Chem.-Ztg. **35**, 913 [1911] und **36**, 906 [1912].
[7]) Salzmann, Apoth.-Ztg. **26**, 949 [1911].
[8]) Sattler, Apoth.-Ztg. **26**, 930 [1911].
[9]) Casanova, Boll. Chim. Farm. **51**, 145 [1912].
[10]) Collison, Journ. of Biol. Chem. **11**, 217 [1912].
[11]) Loewe, Biochem. Zeitschr. **42**, 150, 190, 205, 207 [1912].
[12]) Minami, Biochem. Zeitschr. **39**, 355 [1912].

der Leber imstande sind, einen aktivierenden Einfluß auf die Diastase auszuüben. Die von Centanni[1]) angewandten Ätherextrakte (aus Eidotter, Blut, Darm) zeigten, außer jenen der Hefe, eine deutliche beschleunigende Wirkung auf die Amylase. Wie der Äther, extrahiert auch der Alkohol aus der Leber einen auf die Diastase aktivierend wirkenden Anteil. Nach Lapidus[2]) wirkt das Lecithin (Handelslecithin „Agfa") auf die verschiedenen tierischen Diastasen (Ptyalin, Pankreasdiastase, Darm- und Serumdiastase) bei Zimmertemperatur hemmend ein, während es bei Körpertemperatur keine oder eine geringe Hemmung ausübt, eher sogar eine fördernde Wirkung erkennen läßt. Bei den mit Äther behandelten Sera zeigt das Lecithin eine ausgesprochene aktivierende Wirkung.

Nach Terroine[3]) ist der Zusatz von Lecithin bei der Lipolyse, wie auch bei der Stärkehydrolyse, unwirksam.

Brugsch und Masuda[4]) konnten feststellen, daß Darmsaft und Kolivaccine das Lecithin spalten.

Das Thierfelder - Sternsche „Diaminophosphatid aus Eigelb" (von Bing und Ellermann „Albin" genannt) ist imstande, die Wirkung des Tuberkulins bei der cutanen Reaktion zu verstärken. Lecithin und Kephalin haben keine verstärkende Wirkung[5]).

Die Gegenwart von Lecithin wirkt auf die Vergärung von verschiedenen Zuckerarten und zuckerähnlichen Stoffen (Dextrose, Galaktose, Lävulose, Maltose, Lactose, Saccharose, Raffinose, Inulin, Dextrin, Glycerin, Mannit, Arabinose) durch Bacillus coli comm., B. mucosus capsulatus und B. acidi lactici in einigen Fällen begünstigend, in anderen Fällen hemmend ein; wieder in anderen Fällen übt sie keine Wirkung aus[6]).

Stuber[7]) fand, daß Lecithin imstande ist, die Phagocytose hemmende Wirkung des Cholesterins vollständig aufzuheben, und zwar sowohl in vitro als in vivo (Katze). Durch kurzes Erhitzen auf 70° wird Lecithin inaktiviert, d. h. es vermag dann die Wirkung des Cholesterins auf die Phagocytose nicht mehr zu hemmen. Die Inaktivierung bleibt aus, wenn Lecithin mit Cholesterin zuerst gemischt und die Mischung dann erhitzt wird. Es wurde auch nachgewiesen, daß nach Injektion einer genügenden Lecithinmenge die Schutzwirkung auf die Phagocytose gegenüber Cholesterin tagelang adnauern kann.

c) Die folgenden Befunde deuten darauf hin, daß unter bestimmten Bedingungen aus dem Lecithin und aus den Lipoiden giftig wirkende Stoffe entstehen können. Nach Knaffl-Lenz[8]) ruft die kombinierte Einwirkung von Radiumemanation und Lecithin auf Kaninchenblutkörperchen Hämolyse, Agglutination und Methämoglobinbildung hervor, die mit steigendem Lecithinzusatz zunehmen, während sowohl Emanation als Lecithin allein unwirksam sind. Izar und Faginoli[9]) haben nachgewiesen, daß wässerige Emulsionen methylalkoholischer oder ätherischer Pankreasextrakte nach einstündigem Erwärmen auf 50° stark giftige Eigenschaften annehmen. Ähnliche Resultate wurden auch mit Methylalkoholextrakten anderer Organe gewonnen. Methylalkoholischer Hodenextrakt in wässeriger Emulsion ruft beim Kaninchen, intravenös eingeführt, schwere, öfters akut tödliche Erscheinungen hervor. Durch einstündiges Erhitzen dieser Emulsion auf 50° oder zweistündiges Erhitzen auf 57° nimmt die Giftigkeit erheblich zu. Stepp[10]) hat beobachtet, daß Alkohol-Ätherextrakte (aus Eigelb, Kalbshirn usw.), die ein lipoidfreies, für Mäuse ungenügendes Futter, zu einer ausreichenden Nahrung ergänzen können, diese Fähigkeit durch zweitägiges Kochen mit Alkohol einbüßen. Diese hitzelabilen, lebenswichtigen Lipoide werden auch im Gefüge einer natürlichen Nahrung durch Kochen mit Alkohol zerstört: eine für Mäuse ausreichende Nahrung wird durch zweitägiges Kochen mit Alkohol so verändert, daß alle damit ernährten Tiere zugrunde gehen. Zweitägiges Erhitzen mit Wasser bewirkt gleichfalls tiefgreifende Veränderungen. Die durch Kochen mit Alkohol und Wasser an einem Mäusefutter verursachten Veränderungen lassen sich durch Zusatz von Lipoiden, die unter Vermeidung höherer Temperaturen gewonnen worden sind, ausgleichen.

---

[1]) Centanni, Biochem. Zeitschr. **29**, 389 [1910].
[2]) Lapidus, Biochem. Zeitschr. **30**, 39 [1910].
[3]) Terroine, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **63**, 374, 619, 665 [1907].
[4]) Brugsch u. Masuda, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, 617 [1911].
[5]) Bing u. Ellermann, Biochem. Zeitschr. **42**, 289 [1912].
[6]) Epstein u. Olsan, Journ. of Biol. Chem. **11**, 313 [1912].
[7]) Stuber, Biochem. Zeitschr. **51**, 211 [1913].
[8]) Knaffl-Lenz, Zeitschr. f. Balneol. **5**, Nr. 14 [1912].
[9]) Izar u. Faginoli, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. I. Teil **13**, 31 [1912].
[10]) Stepp, Zeitschr. f. Biol. **59**, 366 [1912].

Aus den Versuchen von Hansschmidt[1]) ergibt sich, daß frisch dargestelltes Lecithin aus Hühnerei, das selbst in großen Dosen, intravenös, intraperitoneal oder subcutan injiziert, sich als völlig unschädlich erwies, zeigte einen sehr deutlichen Einfluß auf die Wirkung einer Reihe von Arzneimitteln, bzw. Giften. Durch Injektion einer sterilen Lecithinaufschwemmung wurde die Wirkung von Curare, Strichninnitrat, Methylalkohol, Chloralhydrat, Veronalnatrium und Morphin auf Kaninchen gehemmt. Dagegen wurde die Giftigkeit des Ricins durch Lecithininjektion verstärkt. In den Versuchen mit Phosphorvergiftung schien die Größe der Lecithindosis insofern eine Rolle zu spielen, als kleine Dosen günstig, größere dagegen schädlich auf den Verlauf der Vergiftung wirkten.

d) Geringe Lecithinmengen beeinflussen die Resorption der Haut sehr wenig und nur für solche Stoffe, die unter normalen Verhältnissen resorbierbar sind. Was die nicht resorbierbaren Stoffe anbetrifft, so scheint das Lecithin denselben gegenüber vollständig indifferent zu sein und auf die Resorption keinen Einfluß auszuüben[2]).

Juschtschenko[3]) fand, daß die Lipoide bei thyreoidektomierten Hunden in Gehirn, Leber, Muskeln und auch in anderen Organen vermindert, im Serum vermehrt sind. Auch der Hyperthyreoidismus beeinflußt den Lipoidgehalt in Geweben und Serum, wobei die Veränderungen häufig den Erscheinungen beim thyreoidektomierten Tiere entgegengesetzt sind. Die Zusammensetzung der Lipoide scheint auch beeinflußt zu sein, insofern als der Gehalt an Phosphor und Stickstoff geändert erscheint. Nach Otolski und Biernacki[4]) geht in der Leber von mit getöteten Tuberkelbacillen behandelten Kaninchen neben der Abnahme des Lecithans eine gleichzeitige Zunahme der Jecorine vor sich und der Phosphorgehalt des Lecithans der Leber steigt bedeutend.

Nach Salkowski[5]) ist es möglich, durch Verfütterung von Kephalin bei Kaninchen eine Ablagerung desselben im Gehirn zu erzielen.

Patta[6]) untersuchte die Wirkung von subcutan verabreichtem Lecithin bei Hunden durch Verfolgung des N- und des P_2O_5-Umsatzes. Während kleine Dosen von Lecithin (0,05—0,10 g) die N- und P-Bilanz eines im leichten Defizit befindlichen Tieres kaum merklich änderten, zeigten größere Gaben (0,50—0,75 g) eine erhebliche N- und P-sparende Wirkung, die namentlich bei den in N- und P-Verlust stehenden Tieren zum Ausdruck kam, jedoch auch bei dem im Gleichgewicht und im N- und P-Überschuß befindlichen Hund deutlich bemerkbar war. Die P-Ersparnis ist beträchtlich höher als das mit dem Lecithin injizierte P-Quantum. In allen Fällen zeigte sich unter dem Einfluß des Lecithins der Harn-N auf Kosten des Kot-N vermehrt.

Aus den an Hunden ausgeführten Versuchen von Satta und Gastaldi[7]) ergibt sich, daß an den in N- und P-Gleichgewicht befindlichen Tieren der P des Lecithins (Merck) sich größtenteils als anorganisches P im Harn ausscheidet. Bei Tieren, die nicht im N- und P-Gleichgewicht waren, zeigte sich P-Retention.

Die Ausnutzung des Lecithins sowie des Phytins in den Futtermitteln durch Pflanzenfresser hängt lediglich von dem Gehalt der Futtermittel an einhüllenden und inkrustierenden Bestandteilen ab, überhaupt von den mehr oder weniger großen Hindernissen, die sich der Auflösung der Phosphorverbindungen durch die Verdauungssäfte entgegenstellen[8]). Die Phosphorverbindungen von frischem Gras wurden in Fingerlings Versuchen zu 91% verwertet, während die des daraus bereiteten Heues eine Verwertung von 53,4% zeigten.

e) Nach Schippers[9]) haben die verschiedenen Lecithine keine gleichmäßige hämolytische Wirkung und die Methode der Darstellung ihrer Emulsionen ist von großem Einfluß auf ihre Wirksamkeit. Die Zufügung von Lecithin zu Meerschweinchen- und Kaninchenserum übt nach Cruickshank und Mackie[10]) keinen Einfluß auf die hämolytische Wirkung aus.

Die Phosphatide können nicht zur Antikörperbildung anregen und ihre Entfernung aus den Geweben scheint keinen Einfluß auf ihre antigene Eigenschaft zu haben. Sie

---

[1]) Hansschmidt, Biochem. Zeitschr. **51**, 171 [1913].
[2]) Borschin, Biochem. Zeitschr. **35**, 471 [1911].
[3]) Juschtschenko, Biochem. Zeitschr. **48**, 64 [1912].
[4]) Otolski u. Biernacki, Biochem. Zeitschr. **41**, 375 [1912].
[5]) Salkowski, Biochem. Zeitschr. **51**, 407 [1913[.
[6]) Patta, Arch. di Farmacol. sperim. **13**, 515 [1912].
[7]) Satta und Gastaldi, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 402 [1913].
[8]) Fingerling, Biochem. Zeitschr. **37**, 266 [1911].
[9]) Schippers, Biochem. Zeitschr. **41**, 158 [1912].
[10]) Cruickshank u. Mackie, Biochem. Zeitschr. **42**, 414 [1912].

können nicht als Antigene für die Bordet-Gengousche Reaktion dienen [Thiele und Embleton[1])].

Meyer[2]) hat es in einer Reihe von Arbeiten festgestellt, daß die acetonunlöslichen Lipoide des Bandwurms ein spezifisches Komplementbindungsvermögen besitzen und daß dieses letztere bei den Tuberkelbacillen, wenigstens zum Teil, an Phosphatide gebunden ist[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lecithinemulsionen zeigen eine bedeutende Reibungserhöhung gegen Wasser, die durch Zusatz von Elektrolyten, sowohl von Säuren, Basen, als auch von Salzen, wieder herabgesetzt wird. Die wässerigen Suspensionen der verschiedenen „Lecithinpräparate" haben bei ganz bestimmten H -Konzentrationen ein Flockungsoptimum, das mit dem isoelektrischen Punkt identisch ist. Dasselbe liegt bei ziemlich stark saurer Reaktion — je nach dem Lecithinpräparat — ungefähr zwischen 10^{-2} und 10^{-4} [4]). Die durch Säuren in Lecithinemulsionen hervorgerufene Fällung kann durch Salze in Konzentrationen, die selbst nicht fällen, gehemmt werden. Indifferente Narkotica lassen die Reibung von Lecithinemulsionen nahezu unverändert. Das in einem sehr elektrolytarmen Serum eben noch in Lösung gehaltene Globulin wird durch Lecithin gefällt; diese Fällung wird durch Neutralsalze gehemmt[5]).

Zur Bestimmung der Stärke der Lecithinemulsionen hat Schippers eine Methode angegeben[6]), welche als Grundlage die Oxydierbarkeit des Lecithins benützt und jodometrisch den durch das Lecithin verbrauchten Sauerstoff bestimmt.

Die im Handel befindlichen sogenannten wasserlöslichen Lecithine enthalten nur die Zersetzungsprodukte des Lecithins[7])[8]).

Trier[9]) hat aus käuflichem Eilecithin (Lecithin ovo puriss. Merck) bei der durch Kochen mit verdünnten H_2SO_4 bewirkten Hydrolyse Aminoäthylalkohol in Form seines Goldsalzes in nicht unbeträchtlicher Menge isoliert.

Derivate: Hydrolecithin[10]) entsteht, wenn man Lösungen des Lecithins in Gegenwart von Katalysatoren, wie kolloidales oder fein verteiltes metallisches Platin oder durch Wasserstoff reduzierbare Platinsalze, mit Wasserstoff oder letzteren enthaltenden Gasgemischen behandelt. Es bildet ein krystallinisches, schneeweißes, geschmack- und geruchloses Pulver, das im Gegensatz zum Lecithin an der Luft unverändert haltbar und nicht hygroskopisch ist. Es ist unlöslich in Äthylacetat, kaltem Essigester, Aceton, schwer löslich in Äthylalkohol, leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Essigester. Mit $CaCl_2$ und Platinchlorwasserstoffsäure gibt Hydrolecithin lösliche Doppelverbindungen. Von alkoholischer Kalilauge wird es zu festen Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin verseift. Beim Erhitzen beobachtet man bei 160° beginnende Braunfärbung.

Das Hydrolecithin soll das gewöhnliche Lecithin in seinen verschiedenen Verwendungszwecken ersetzen.

Bromeisenlecithin und **Jodeisenlecithin**[11]) entstehen bei der Behandlung der alkoholischen Lösungen von Lecithin mit alkoholischen Lösungen von Ferrobromid bzw. Ferrojodid und bilden rotbraune, amorphe, geruchlose und geschmacklose Massen. Beide sollen therapeutisch verwendet werden.

Abbauprodukte des Lecithins.

Glycerinphosphorsäure (Bd. III, S. 234).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Malengreau und Prigent[12]) haben über die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Glycerinphosphorsäure folgende Tatsachen ermittelt. Die Zersetzung der Glycerinphosphorsäure unter dem Einflusse von Säuren erfolgt im Sinne

---

[1]) Thiele u. Embleton, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. I. Teil **16**, 160 [1912].
[2]) Meyer, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. **7**, 732 [1910]; **9**, 530 [1911]; **11**, 211 [1911] und **14**, 355 [1912].
[3]) Meyer, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. **14**, 359 [1912].
[4]) Feinschmidt, Biochem. Zeitschr. **38**, 244 [1911].
[5]) Handovsky u. Wagner, Biochem. Zeitschr. **31**, 32 [1911].
[6]) Schippers, Biochem. Zeitschr. **40**, 189 [1912].
[7]) Salzmann, Pharmaz. Ztg. **57**, 134 [1912].
[8]) Cohn, Pharmaz. Ztg. **57**, 281 [1912].
[9]) Trier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 496 [1911].
[10]) Riedel, Patent, Kl. 12 q, Nr. 256 998 [1912].
[11]) Richter, Patent, Kl. 12 q, Nr. 237 394 [1910].
[12]) Malengreau u. Prigent, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 68 [1911].

einer monomolekularen Reaktion. Die im Verlaufe derselben in Freiheit gesetzten Produkte, besonders die Phosphorsäure, modifizieren nicht die Geschwindigkeit der Zersetzung. Jenseits einer bestimmten, sehr niedrigen Konzentration wirken die H-Ionen als negative Katalysatoren. Die Verseifungsgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum bei den sauren Glycerinphosphaten und nimmt in dem Maße ab, als die Konzentration des wirksamen Katalysators zunimmt. Als diejenigen wirken nur die H-Ionen, das elektronegative Radikal der Säure schien gar keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu haben.

Die Wirkung der Salze läßt sich zurückführen auf die Wirkung ihrer Ionen auf die H-Ionenkonzentration. Die Wirkung der Kationen (K, NH_4, Na, Li, Mg, Cd) ist im Sinne einer Beschleunigung minimal und scheint nicht von der Valenz des Elementes abhängig zu sein. Nur das Kalium scheint ein wenig stärker zu wirken. Die Salze mit den Anionen Cl, Br, J, NO_3 haben auf die Zersetzung einen gleichen, ein wenig beschleunigenden Einfluß. Dagegen vergrößert sich die Geschwindigkeit sehr stark durch Hinzufügung von SO_4, Oxalat-, Citrat- und Acetationen.

Die Zersetzung steigert sich bedeutend mit der Temperaturzunahme.

Die Fettsäuren und das Cholin vermögen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verseifung auszuüben[1]).

Physiologische Eigenschaften: Grosser und Husler[2]) haben bei Katzen in der Darmschleimhaut, in den Nierenzellen, in den Lungen und in ganz geringer Menge in der Leber und der Milz ein Ferment — Glycerophosphatase — nachgewiesen, welches die Glycerinphosphorsäure vollständig spaltet. Pankreas, Muskel, Herzmuskel und Blut enthalten das Ferment nicht.

Sphingomyelin (Bd. III, S. 242).

Levene[3]) hat nachgewiesen, daß die bei der Hydrolyse des Sphingomyelins mit alkoholischer Schwefelsäure entstehende Säure mit der Lignocerinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (Schmelzpunkt 81°) identisch ist.

B. Pflanzenphosphatide (Bd. III, S. 246).

Phosphatide aus dem Samen von Lupinus albus L.

Aus dem Samen von Lupinus albus L. lassen sich die Phosphatide in ein „alkoholschwerlösliches Phosphatid“ und ein „alkoholleichtlösliches Phosphatid“ trennen. Das erstere wurde von Winterstein und Stegmann untersucht[4]), das zweite von Njegovan[5]).

„Alkoholleichtlösliches Phosphatid.“ Durch fraktionierte Verarbeitung (keine $CdCl_2$-Behandlung!) des ursprünglichen Präparates konnten neben verschiedenen Kohlen hydraten, stickstoffhaltigen Substanzen, Fetten, acetonlöslichen Phosphatiden, Riechstoffen usw. drei verschiedene Phosphatidpräparate isoliert werden, deren Zusammensetzung aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	Phosphatid I	Phosphatid II	Phosphatid III
Phosphor	3,46%	4,31%	3,30%
Stickstoff	1,38%	1,56%	1,46%
P:N	1:0,89	1,242:1	1:0,98
Basenstickstoff	0,57%	0,50%	0,81%
Reststickstoff	0,72%	1,14%	0,73%
Kohlenhydrate	3,32%	1,11%	5,8%
Fettsäuren	51,98%	43,62%	73,48%

[1]) Malengreau u. Prigent, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 107 [1912].
[2]) Grosser u. Husler, Biochem. Zeitschr. **39**, 1 [1912].
[3]) Levene, Journ. of Biol. Chem. **15**, 153 [1913].
[4]) Biochem. Handlexikon **3**, 247.
[5]) Njegovan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 1 [1911].

Aus dem Verhältnis P : N folgt, daß hier Monoaminomonophosphatide vorlagen. Nach Ansicht Njegovans sind die Kohlenhydrate nicht molekulare Bestandteile dieser Phosphatidpräparate. Die nicht basischen stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte wurden nicht weiter untersucht. Was die Fettsäuren betrifft, so ist in allen drei Präparaten neben Palmitin- und Stearinsäure noch eine (oder mehrere?) ungesättigte Fettsäure vorhanden, welche mit Öl-, Linol- oder Linolensäure nicht identisch ist. Die Base aus dem Phosphatid I wurde nicht weiter untersucht, in II konnte Cholin und eine Base unbekannter Zusammensetzung in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden. Im Phosphatid III kommt kein Cholin vor, sondern eine andere Base, die den Namen „Vidin" erhalten hat. Außerdem befindet sich darin noch eine kleine Menge einer anderen Base, die vielleicht ein Zersetzungsprodukt des Vidins darstellt.

Vidin $C_9H_{26}O_2N_2$. Bildung aus dem Phosphatid III durch Spaltung mit 80 proz. Alkohol, der 5% HCl enthielt, bei Siedetemperatur. Weiße Nadeln, sehr hygroskopisch.

Das Platinsalz $C_9H_{24}N_2PtCl_6 \cdot H_2O$ hat zwei verschiedene Schmelzpunkte; orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 235—241° und Prismen (aus sehr verdünnten alkoholischen HCl) vom Schmelzp. 250—252°; beide Modifikationen gehen (wie beim Goldsalz) beim Umkrystallisieren ineinander über.

Das Platinsalz vom Schmelzp. 250—252° bildet tafelig ausgebildete Krystalle, die dem triklinen System angehören.

Das Goldsalz $C_9H_{26}N_2O_2(AuCl_3HCl)_2$ bildet gelbe Nadeln; Schmelzp. 252—258° und 270—273° (Zersetzung).

Phosphatid aus Samen des Hafers (Avena sativa L.).

Schulze und Pfenniger[1]) haben gefunden, daß das Phosphatid aus Samen des Hafers bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure neben Cholin auch Betain lieferte. Die Menge des letzteren betrug aber nur 5% der des erhaltenen Cholins. Es ist bis auf weiteres anzunehmen, daß das Betain einen konstituierenden Bestandteil des Hafermehlphosphatids darstellt.

Phosphatid aus dem Samen der Bohne (Phaseolus vulgaris L.).

Trier[2]) gelang es, bei der Hydrolyse mit Barythydrat eines nach der Methode von Schulze dargestellten Lecithins das salzsaure Salz des Aminoäthylalkohols als Spaltungsprodukt zu isolieren.

Es ist möglich, daß derselbe die Muttersubstanz des Cholins darstellt, da wir das Cholin als eine durch vollkommene Methylierung des Aminoäthylalkohols entstandene Substanz auffassen dürfen.

Anhang.

Phytin (Bd. III, S. 248).

Konstitution: Die Arbeiten von Starkenstein, Vorbrodt und Anderson haben über die Konstitution des Phytins neue Daten geliefert. Starkenstein[3]) kommt aus seinen Untersuchungen zum Ergebnis, daß im Phytin die Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure enthalten ist und schlägt dementsprechend die folgende Formel vor:

$$
\begin{array}{l}
(OH)_2P{=}O \cdot HO \cdot HC - CH \cdot OH \cdot O{=}P(OH)_2 \\
\quad O\!< \qquad\qquad\quad | \qquad | \qquad\qquad\quad >\!O \\
(OH)_2P{=}O \cdot HO \cdot HC \quad CH \cdot OH \cdot O{=}P(OH)_2 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad | \\
(OH)_2P{=}O \cdot HO \cdot HC - CH \cdot OH \cdot O{=}P(OH)_2 \\
\qquad \diagdown \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagup \\
\qquad\qquad\qquad\qquad O
\end{array}
$$

---

[1]) Schulze u. Pfenniger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 174 [1911].
[2]) Trier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 383 [1911].
[3]) Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **30**, 56 [1911].

Die Untersuchungen von Anderson[1]) scheinen einstweilen diese Formel entgegen der von Neuberg aufgestellten Formel zu bestätigen, denn es ist bisher noch nicht gelungen, ein Salz des Phytins darzustellen, in welchem mehr als zwölf Wasserstoffatome substituiert worden wären.

Vorbrodt[2]) gab wieder eine andere Formel an. Nachdem aber die Versuche über die Synthese des Phytins noch ohne Erfolg geblieben sind [vgl. Anderson[1]), Contardi[3]), Carré[4])], können wir zurzeit keine der angegebenen Formeln als definitive betrachten.

Vorkommen: Nach Adler[5]) haben Malz und Gerste einen nennenswerten Gehalt an Phytin aufzuweisen, das seinen Sitz anscheinend nur in den Spelzen hat.

Physiologische Eigenschaften: Wie Gilbert und Posternak[6]), fanden auch Mc Callum und Hart[7]), daß die Enzyme des Verdauungstraktus Phytin nicht zu spalten vermögen, wohl aber fanden die letzteren Autoren phytinspaltende Fermente im Leberextrakte sowie im Blute. Starkenstein[8]) konnte zeigen, daß dieses Ferment auch im Gehirn und in den Muskeln vorkommt und daß die fermentative Wirkung beim jungen Tier (Meerschweinchen) deutlich stärker ist als beim ausgewachsenen. Dox und Golden[9]) haben nachgewiesen, daß die Kulturen von Aspergillus niger, Aspergillus fumigatus und Aspergillus clavatus eine Phytase abscheiden, welche aus Phytin Phosphor in anorganischer Bindung abspaltet. Das Enzym war sowohl in intra-, wie in extracellulärer Form zugegen; am wirksamsten zeigte sich das Enzym von Aspergillus niger. Im Darmtraktus wird das Phytin zum größten Teile durch Bakterien (B. coli) gespalten.

Über die biologische Bedeutung der Inositphosphorsäure (des Phytins) haben die Untersuchungen von Starkenstein zu interessanten Resultaten geführt. Er konnte feststellen, daß die Inositphosphorsäure die Quelle des freien Körperinosits darstellt, und daß sie Beziehungen zum Knochenwachstum des tierischen Organismus hat. Wachsende Individuen vermögen diese Verbindung zu spalten, die Phosphorsäure wird retiniert und verwertet, der Inosit gelangt allmählich zur Ausscheidung. Dementsprechend findet sich im Harne von Säuglingen und neugeborenen Tieren keine Phosphorsäure. Erwachsene vermögen die Inositphosphorsäure nur partiell zu spalten.

Derivate: Es wurden von Anderson[1]) folgende Salze dargestellt: **Tribariumphytat** $Ba_3C_6H_{18}O_{27}P_6 + 5\,H_2O$; nadelförmige Krystalle; leicht löslich in Mineralsäuren, schwer löslich in Wasser.

Pentabariumphytat $Ba_5C_6H_{14}O_{27}P_6$; weißes amorphes Pulver.

Penta-Ba-NH₄-Phytat $Ba_5(NH_4)_2C_6H_{12}O_{27}P_6$; weißes amorphes Pulver.

Penta-Mg-NH₄-Phytat $Mg_5(NH_4)_2C_6H_{12}O_{27}P_6$; weißes amorphes Pulver.

Tetra-Cu-Di-Ca-Phytat $Cu_4Ca_2C_6H_{12}O_{27}P_6$; hellblaues amorphes Pulver; schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und in 2,5 proz. NH_3-Lösung.

Tri-Ca-Di-Mg-K-Phytat $Ca_3Mg_2K_2C_6H_{12}O_{27}P_6$; weißes amorphes Pulver; schwer löslich in Wasser.

Penta-Ca-Phytat $Ca_5C_6H_{14}O_{27}P_6$; weißes Pulver, schwer löslich in Wasser.

Tetra-Ca-Phytat $Ca_4C_6H_{16}O_{27}P_6 + 12\,H_2O$; weißes, semikrystallinisches Pulver.

Penta-Mg-Phytat $Mg_5C_6H_{14}O_{27}P_6 + 24\,H_2O$; weißes, semikrystallinisches Pulver.

Hexa-Cu-Phytat $Cu_6C_6H_{12}O_{27}P_6$; schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

Hepta-Ag-Phytat $Ag_7C_5H_{17}O_{27}P_6$; weißes Pulver.

Okta-Ag-Phytat $Ag_8C_6H_{16}O_{27}P_6$; weißes Pulver.

---

1) Anderson, Journ. of Biol. Chem. **11**, 471 [1912]; **12**, 97 [1912].
2) Vorbrodt, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau, Serie A, S. 414 [1910].
3) Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **19**, 23 [1910].
4) Carré, Bull. de la Soc. chim. de France **9**, 195.
5) Adler, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **35**, 181, 193, 210, 246, 277, 293 [1912].
6) Gilbert u. Posternak, L'œuvre méd. chirurg. Nr. 36 [1903].
7) Mc. Callum u. Hart, Journ. of Biol. Chem. **4**, 497 [1908].
8) Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **30**, 56 [1911].
9) Dox u. Golden, Journ. of Biol. Chem. **10**, 183 [1911].

Protagon und Cerebroside.

Von

Dionys Fuchs-Budapest.

Protagon (Bd. III, S. 251).

Spaltung: Mit Hilfe des Baryt-Acetonverfahrens nach Loening - Thierfelder[1]) lassen sich aus Protagon 33—39% Cerebroside (berechnet der angewandten Protagonmenge) erhalten[2])

Cerebroside (Bd. III, S. 258).

Die herrschende Auffassung, die verschiedenen Cerebroside als selbständige chemische Individuen zu betrachten, wurde durch die Arbeit von Levene und Jacobs[3]) in ein anderes Licht gestellt. Es ist letzteren nämlich gelungen nachzuweisen, daß das nach der Methode von Parcus aus dem Gehirn darstellbare Cerebrin und das Kerasin chemisch mit dem Cerebron identisch sind, und jene Differenzen, welche in bezug auf Löslichkeiten und Schmelzpunkte zwischen diesen beiden und den übrigen Cerebrosiden bestehen, wie die optischen Aktivitäten der einzelnen Substanzen zeigen, lediglich durch eine verschiedene stereochemische Beschaffenheit erklärt werden können.

Die Zusammensetzung der von Levene und Jacobs dargestellten Verbindungen entsprach der Formel $C_{48}H_{93}O_9N$.

	C	H	N
Berechnet für Cerebron $C_{48}H_{93}O_9N$	69,65	11,24	1,70
Gefunden für Cerebrin	69,10	11,43	1,90
	69,51	11,37	1,69
	69,60	10,96	
	69,00	10,92	
Gefunden für Keratin (Homocerebrin) . .	69,90	11,75	1,60
	69,20	11,55	
	70,08	12,06	

Cerebrin zeigte $[\alpha]_D^{25} = +1,88°$ in Pyridin, Kerasin war inaktiv. Es ist auch einmal gelungen, aus der Kerasinfraktion eine linksdrehende Substanz zu isolieren, und man konnte die rechtsdrehende Substanz durch fraktionierte Krystallisation aus Pyridinalkohol in zwei Fraktionen teilen, von welchen die eine optisch inaktiv war, die andere aber ein höheres Drehungsvermögen besaß als die Ausgangssubstanz.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen liegen ungefähr bei 200°. Eine Substanz z. B., die einen sehr scharfen Schmelzp. bei 195° besaß, konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Pyridinalkohol in zwei Fraktionen geteilt werden, die bei 210° bzw. bei 195—198° schmolzen.

Bei der Untersuchung auf Fettsäuren konnte nur Cerebronsäure gefunden werden. In allen 3 Cerebrosiden (Cerebron, Cerebrin, Kerasin) sind die Wasserstoffatome der Amino-

---

[1]) Loening u. Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie 74, 282 [1911].
[2]) Loening u. Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie 77, 202 [1912].
[3]) Levene u. Jacobs, Journ. of Chem. Biol. 12, 389 [1912].

gruppe des Sphingosins substituiert, was aus der Tatsache folgt, daß keine von ihnen mit salpetriger Säure Stickstoff entwickelt.

Nachdem Levene und Jacobs zwischen den Cerebrosiden keine solchen Unterscheidungsmerkmale gefunden haben, welche mit der Auffassung, die verschiedenen Cerebroside als Mischungen von stereoisomeren Substanzen zu betrachten, nicht befriedigend erklärt werden konnte, machen sie den Vorschlag, die Nomenklatur entsprechend zu verändern und die Cerebroside in d-Cerebrine, l-Cerebrine und d, l-Cerebrine einzuteilen. Cerebrin, Cerebron und Phrenosin wären d-Cerebrin, Kerasin und Homocerebrin d, l-Cerebrin.

Nachdem die gleichen Autoren bei der Spaltung der Cerebroside neben der Galaktose nur Sphingosin und Cerebronsäure vorgefunden haben und ferner die „namenlose Base" von Thierfelder und Kitagawa[1]) mittlerweile als Sphingosin bzw. Dimethylsphingosin erkannt wurde, können wir diese Verbindungen als die einzigen Spaltungsprodukte der Cerebroside betrachten. In diesem Sinne werden auch unten die beiden Verbindungen behandelt.

Darstellung: Aus Protagon nach Loening und Thierfelder[2]), indem man das Protagon mit gesättigtem Barytwasser zu einer feinen Emulsion verreibt, dann etwa mit der 40fachen Menge Barytwasser 70 Minuten in dem stark kochenden Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten den ausgeschiedenen und durch Auswaschen mit Wasser von Baryt befreiten Niederschlag mit heißem Aceton vollständig extrahiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus den Versuchen von Loening und Thierfelder ergibt sich die fast vollständige Widerstandsfähigkeit der Cerebroside bei einstündigem Erhitzen mit gesättigtem Barytwasser; auch bei zweistündigem Erhitzen ist der Verlust nur ein geringer, und höchstwahrscheinlich dürfte dieser Fehlbetrag nicht auf einer Zerstörung beruhen, sondern auf einer geringen Löslichkeit der Substanz in Barytwasser. Die gleiche Widerstandsfähigkeit zeigen die Cerebroside gegen einstündiges Erhitzen in einer 2,8% Ätznatron enthaltenden methylalkoholischen Lösung[3]).

Spaltungsprodukte der Cerebroside: Cerebronsäure. Sie wurde von Levene und Jacobs[4]) als n-α-Oxypentakosansäure erkannt: $CH_3(CH_2)_{22} \cdot CH \cdot OH \cdot COOH$. Es gelang ihnen ferner, durch fraktionierte Krystallisation aus methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von alkoholischer Lithiumacetatlösung eine rechtsdrehende und eine inaktive Cerebronsäure zu gewinnen. d-Cerebronsäure schmilzt bei 106—108° und hat $[\alpha]_D^{20} = +4{,}16°$ (0,2229 g Substanz gelöst in 5 ccm Pyridin). i-Cerebronsäure schmilzt bei 82—84° und ist in Äther, Petroläther und Ligroin leichter löslich als das Isomere. Die Oxydation der Cerebronsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung führt zu einer Säure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{48}O_2$, die bei 81 bis 82° schmilzt und mit Lignocerinsäure identisch ist[5]). Durch Reduktion mittels Phosphor und Jodwasserstoffsäure läßt sich aus der Cerebronsäure ein Kohlenwasserstoff: n-Pentakosan, $C_{25}H_{52}$ (Schmelzp. bei 53—54°) erhalten[6]). Die Reduktion der Lignocerinsäure mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure ergibt neben anderen Produkten n-Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$ (Schmelzpunkt bei 51—52°).

Na-Salz $NaC_{25}H_{49}O_3$. 100 ccm CH_3OH lösen bei 0° 0,45 g, bei Siedetemperatur 1,5 g; 100 ccm C_2H_5OH lösen bei 0° 0,16 g, bei Siedetemperatur 2,06 g.

Li-Salz $LiC_{25}H_{49}O_3$. 100 ccm CH_3OH lösen bei 0° 0,235 g, bei Siedetemperatur 3,46 g; 100 ccm C_2H_5OH lösen bei 0° 0,39 g, bei Siedetemperatur 1,42 g.

Äthylester $C_{27}H_{54}O_3$. Krystalle aus Aceton oder Essigester. Es schmilzt bei 52°; leicht löslich in Essigester. **Acetat des Äthylesters** $C_{29}H_{56}O_4$ (durch Erhitzen des Äthylesters mit Essigsäureanhydrid) farblose Krystalle aus Petroläther, die bei 53—55° sintern und bei 55—57° schmelzen.

Methylester $C_{26}H_{52}O_3$. Farblose Krystalle aus Aceton, die bei 57—58° erweichen und bei 59—60° schmelzen.

Acetylcerebronsäure $C_{25}H_{52}O_4$ (durch Erhitzen von Cerebronsäure mit Essigsäureanhydrid). Krystalle aus Petroläther, die bei 53—54° erweichen und bei 56° schmelzen. Es ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Thierfelder u. Kitagawa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 286 [1906].
[2]) Loening u. Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 202 [1912].
[3]) Loening u. Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 282 [1911].
[4]) Levene u. Jacobs, Journ. of Biol. Chem. **12**, 381 [1912].
[5]) Levene u. West, Journ. of Biol. Chem. **15**, 193 [1913].
[6]) Levene u. West, Journ. of Biol. Chem. **14**, 257 [1913].

Sphingosin: Durch die Untersuchungen von Thomas und Thierfelder[1]) und Levene und Jacobs[2]) ist das Sphingosin $C_{17}H_{35}O_2N$ als ungesättigter, zweiwertiger Aminoalkohol charakterisiert: $C_{17}H_{31}(OH)_2NH_2$. Es ist anzunehmen, daß die alkoholischen OH-Gruppen an der Bindung des Sphingosins innerhalb des Cerebronmoleküls beteiligt sind.

Thomas und Thierfelder haben beobachtet, daß das Sphingosin aus konz. ätherischer Lösung sich in schönen weißen Krystallen abscheidet, und zwar in verschieden langen, vielfach mit der Längsseite reihenweise zusammenliegenden, nadelförmigen Gebilden.

Derivate: Dimethylsphingosin $C_{19}H_{39}O_2N$ entsteht bei der Spaltung von Cerebron oder Cerebrin mit methylalkoholischer Schwefelsäure, enthält seinen Gesamtstickstoff als primären Aminostickstoff und besitzt wie Sphingosin eine doppelte Bindung; sein **Chlorhydrat** $C_{19}H_{39}O_2N \cdot HCl$ krystallisiert aus Alkohol in Platten.

Diäthylsphingosin $C_{21}H_{43}NO_2$ entsteht bei der Spaltung des Protagons und des Cerebrons mittels äthylalkoholischer Schwefelsäure; sein **Chlorhydrat** $C_{21}H_{43}NO_2 \cdot HCl$ krystallisiert aus Aceton in glitzernden Krystallen, welche mikroskopisch als vielfach übereinandergeschobene Plättchen mit teils scharfen, teils abgerundeten Ecken erscheinen. Es ist leicht löslich in Alkohol und warmem Äther. Schmelzp. bei 113—115°.

Triacetylsphingosin $C_{23}H_{43}O_5N$ entsteht aus Sphingosin durch Behandeln mit Acetylchlorid oder mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Es krystallisiert aus Äther in spitzen, dünnen Nadeln. Schmelzp. bei 102—103°.

Dihydrosphingosin $C_{17}H_{37}O_2N$ entsteht aus Sphingosin durch Schütteln mit wässerigem kolloidalem Palladium in ätherischer Lösung. Das **Sulfat dieser Base** $(C_{17}H_{37}O_2N)_2H_2SO_4$ ist ein weißes krystallinisches Pulver. Es schmilzt bei 235° und hat $[\alpha]_D^{20} = -10{,}67°$ (in alkoholischer Lösung).

Sphingamin $C_{17}H_{35}N$ bildet sich aus Dihydrosphingosin durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Sphingosinsulfat $(C_{17}H_{35}O_2N)_2H_2SO_4$ ist ein weißes, krystallinisches Pulver, schmilzt unter Zersetzung bei 233—234° und hat $[\alpha]_D^{20} = -13{,}12°$ (0,5304 g gelöst in 5 ccm Chloroform und 1 ccm Eisessig).

Sphingosindiacetat $C_{17}H_{35}O_2N \cdot 2\,C_2H_4O_2$ krystallisiert aus Petroläther und Eisessig in Nadeln.

Cerebrosulfatide (Bd. III, S. 266).

Koch[3]) und Levene[4]) ist es gelungen, aus dem Gehirn zwei schwefelhaltige Cerebroside zu isolieren, von denen das von Levene dargestellte Präparat ganz frei von Phosphor war und deshalb als das erste phosphorfreie Gehirnsulfatid zu betrachten ist. Die von Koch dargestellte Substanz aber enthielt außer Schwefel auch noch Phosphor, und trotz seines hohen S-Gehaltes liegt die Annahme sehr nahe, daß es sich um eine protagonartige Substanz handelt.

Koch gibt für sein Präparat folgende Zusammensetzung an:

$$\text{Phosphatid}\text{—o—}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{S}}\text{—o-Cerebrosid oder } (C_{41}H_{79}NO_8)\text{—O—}SO_2\text{—O—}(C_{52}H_{104}N_2PO_4).$$

Analyse	Berechnet	Gefunden
S	1,95%	1,91%
P	1,88%	1,80%
Zucker ($C_6H_{12}O_6$)	11,00%	12,80%

Das Präparat enthielt außerdem 3,1% Kalium. Es ist ein weißgelbliches Pulver und scheidet sich aus heißem Pyridin in abgerundeten, gleichmäßig krystallisierten, körnigen Massen ab. Unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem. Unlöslich in Äther. Gibt, mit Wasser benetzt, eine permanente Emulsion. Gibt in Gegenwart von $CuSO_4$ mit konz. H_2SO_4 eine schöne bordeauxrote Färbung.

Es befindet sich hauptsächlich in den markhaltigen Fasern, und es wurde aus Menschengehirn isoliert.

[1]) Thomas u. Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 511 [1912].
[2]) Levene u. Jacobs, Journ. of Biol. Chem. **11**, 547 [1912].
[3]) Koch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 94 [1910].
[4]) Levene, Journ. of Biol. Chem. **13**, 463 [1913].

Levene hat sein Sulfatid aus Ochsengehirn dargestellt. Die Zusammensetzung ist folgende:

C	60,90%
H	10,67%
N	2,31%
S	2,66%
O	23,46%

Die Substanz ist rechtsdrehend und schmilzt bei 210°. Über seine Darstellung fehlen die Angaben.

Pflanzliche Cerebroside.

Zellner[1]) hat aus dem Fliegenpilz (Amanita muscaria L.) und aus dem Schwefelkopf (Hypholoma fasciculare Huds) zwei Substanzen isoliert, die augenscheinlich in die Gruppe der Cerebroside gehören. Beide Produkte spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker ab, sind stickstoffhaltig und enthalten keinen Phosphor. Das aus dem Schwefelkopf isolierte Produkt ist identisch mit Hartsens Mykosterin, bildet runde Körnchen, die bei 137° sintern und bei 139—140° schmelzen. Die aus dem Fliegenpilz isolierte Substanz krystallisiert aus Essigester in Sphärokrystallen, sintert bei 127°, schmilzt bei 133° und bräunt sich dann unter Entwicklung fettartig riechender Dämpfe und dürfte bei dem im Fliegenpilz beim Altern oder Trocknen vor sich gehenden Prozeß der Fettspaltung aus dem Protagon gebildet werden.

[1]) Zellner, Monatshefte f. Chemie 32, 133, 1057 [1911].

Sterine (Bd. III, S. 268).

Von

A. Fodor-Halle a. S.

Cholesterin (Bd. III, S. 268).

$C_{27}H_{46}O$.

Vorkommen: Cholesterin wurde aus der Schädelhöhle einer ägyptischen Mumie isoliert[1]). Der Cholesteringehalt von Boletus edulis (Steinpilz) beträgt 0,52%[2]). Auch aus anderen Pilzen konnte Cholesterin isoliert werden[3]). Kommt im reifen Käse vor[4]). Reich an Cholesterin ist das Colostrumfett[5]). In Protozoen. (370 g Coccidiensubstanz — Goussia gadi — ergaben einen unverseifbaren Rückstand [0,55%] mit 73% Chlolesterin)[6]).

Cholesteringehalt verschiedener Organe:

Gehirn	In frischer Substanz %	In Trockensubstanz %	Autor[7])
Mensch und Rind, „weiße Nervensubstanz"	(3,7)	12,2	Chevalier
Pferd, vorwiegend weiße Substanz	4,5	14,8	Baumstark
Pferd, graue Substanz	2,18	10,3	Baumstark
Mensch	3,07	—	Klemperer u. Mucker
Ochs	<2,7 > 3,4	—	Magnus-Levy

	Freies Cholesterin	Cholesterinester
Normale Nieren[8]) (Mensch)	0,22—0,26%	0,012—0,030%
Normale Aorta[9]) (Mensch)	0,103—0,119%	0,032—0,047%
Normale Nebennieren[10]) (Mensch)	0,4 g	0,10—0,15 g

Kaninchenleber[11]) (bei Kohl- und Kleiefutter): 0,07—0,09 g Gesamtcholesterin pro Kilo Körpergewicht.

Kaninchenleber (bei Kleie und Cholesterinfutter): 0,125—0,128 g Gesamtcholesterin pro Kilo Körpergewicht.

Kaninchengehirn[12]): 2,02—2,88% freies Cholesterin, keine Cholesterinester vorhanden.

---

1) E. Abderhalden, Zeitschr f. physiol. Chemie **74**, 392 [1911].
2) E. Winterstein, C. Reuter u. R. Korolew, Landw. Versuchsstation **79** u. **80**, 541 [1913].
3) Bougault u. Charaux, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **5**, 65 [1912].
4) M. Nierenstein, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **83**, 301 [1911].
5) Burr, Berberich u. Berg, Chem.-Ztg. **37**, 69 [1913].
6) Th. Panzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 109 [1911].
7) Zitiert nach H. A. Klein, Biochem. Zeitschr. **29**, 465 [1910].
8) A. Windaus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 114 [1910].
9) A. Windaus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 174 [1910].
10) L. Wacker u. W. Hueck, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 373 [1913].
11) Ellis u. Gardner, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 641 [1912].
12) Ellis u. Gardner, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 385 [1912].

Der Gehalt der Cholesterinester in Kaninchenlungen ist hin und wieder gleich Null [1]).

In folgenden tierischen Organen wurde der Cholesterinanteil des Gesamtlipoidgehaltes ermittelt [2]) [3]):

Organ	Tier	Cholesteringehalt, berechnet für 400 g Lipoide
Thymus	Kalb	9,40 g
Schilddrüse	Hammel	2,00 „
Lunge	Kalb	13,10 „
Leber	Schwein	3,85 „
Pankreas	Kalb	12,50 „
Milz	Kalb	14,70 „
Niere	Hammel	13,50 „
Nebenniere	Hammel	3,00 „
Prostata	Stier	4,50 „
Ovarium	Kuh	6,50 „

Rindergallensteine weisen einen Gehalt von 0,1% freiem Cholesterin auf [4]).

Cholesterin und Cholesterinester kommen unter den Bestandteilen der Hautfette vor. Das Fett der Stachelschicht zeichnet sich durch seinen Reichtum an Cholesterin und Armut an Cholesterinestern aus. Beide Arten des Cholesterins kommen im Fett der Hornschicht in ungefähr gleichen Mengen vor. Während mit der Verhornung eine Bildung von Cholesterinestern einhergeht, findet umgekehrt in den Sekretfetten ein Zerfall der letzteren unter Freiwerden von Cholesterin statt. Handknäuelfett enthält mehr Cholesterinester als Cholesterin, umgekehrt verhält sich Fußknäuelfett [5]).

Über die Verteilung des Cholesterins in den einzelnen Gehirnabschnitten liegen folgende Angaben [6]) vor:

Rinde	1,15%
Weiße Substanz	2,47%
Kleinhirn	1,31%
Brücke und verlängertes Mark	4,03%

Über Cholesteringehalt des Gehirns vgl. ferner N. Masuda [7]). — Ebenso wie das Gehirn enthält das Rückenmark ausschließlich freies Cholesterin.

Feuchtes Rückenmark enthält	3,35— 4,26%
Trockensubstanz	13,83—15,63%
Im Gesamtlipoid	19,95—22,88% [8])

Menschliche Gallen enthalten im Mittel 0,25—0,66% Cholesterin [9]). Fistelgallenuntersuchungen einer an Cholelithiasis operierten Patientin zeigten, daß die Galle durch Verabreichung cholesterinreicher Nahrung keine Steigerung des Cholesteringehaltes erfährt. Dagegen erhöhten sich die Gallensäurewerte (von 0,05% auf 0,55% innerhalb 4 Tagen) [10]).

Über die Cholesterinausscheidung in der Galle nach operativen Eingriffen beim Menschen (Fall einer Gallenblasenfistel, Cholelithiasis, Choledochussteinen) vgl. Bacmeister [11]).

---

[1]) Ellis u. Gardner, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **85**, 385 [1912].
[2]) Gérard u. Verhaeghe, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **3**, 385 [1911].
[3]) A. Mayer u. G. Schaeffer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 487 [1913].
[4]) H. Fischer u. P. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 95 [1911].
[5]) Unna u. Golodetz, Biochem. Zeitschr. **20**, 469 [1909]. — Vgl. E. Salkowski, Biochem. Zeitschr. **23**, 361 [1910].
[6]) S. Fränkel, Biochem. Zeitschr. **46**, 253 [1912].
[7]) N. Masuda, Biochem. Zeitschr. **25**, 161 [1910].
[8]) S. Fränkel, Biochem. Zeitschr. **28**, 302 [1910].
[9]) v. Czyhlarz, Fuchs u. v. Fürth, Biochem. Zeitschr. **49**, 120 [1913].
[10]) v. Czyhlarz, Fuchs u. v. Fürth, Biochem. Zeitschr. **49**, 128 [1913].
[11]) Bacmeister, Biochem. Zeitschr. **26**, 223 [1910].

Der Cholesterin- und Cholesterinestergehalt des Blutes und des Blutserums. Den Gehalt der roten Blutkörperchen an Cholesterin bestimmte zuerst Hoppe-Seyler[1]). 1000 Teile Trockensubstanz enthalten nach diesen Bestimmungen:

Menschenblut	2,5 Teile Cholesterin,
Hundeblut	3,6 ,, ,,
Gänseblut	4,8 ,, ,,

Nach F. Kauders[2]) enthalten 1 kg feuchte Blutkörperchen folgende Anteile an freiem und gebundenem Cholesterin:

	freies	gebundenes Cholesterin
Hundeblutkörperchen	0,00562 freies und	0 gebundenes Cholesterin
Meerschweinchenkörperchen	0,1866 ,, ,,	0 ,, ,,
Kaninchenkörperchen	0,3931 ,, ,,	0 ,, ,,
Rinderkörperchen	0,4444 ,, ,,	0,019 ,, ,,
Hammelkörperchen	0,589 ,, ,,	0,689 ,, ,,

Pferdeblut enthält 0,388‰ Cholesterin[3]). — Cholesterin wurde als Bestandteil des Stromas festgestellt[3]). — Nach neueren Bestimmungen von J. H. Schultz[4]) enthalten je 100 ccm Blut:

vom Menschen	0,0878—0,1525 g Gesamtcholesterin 0,059—0,093 g freies Cholesterin
vom Pferde	0,0978—0,2847 g Gesamtcholesterin 0,035—0,1545 g freies Cholesterin

Nach E. Herrmann und J. Neumann[5]) enthalten:

Durchschnittszahlen		
	1 kg normales Frauenblut	0,8641 g freies Cholesterin 0,5755 ,, esterförmig gebundenes Cholesterin
	1 kg Gravidenblut	0,8346 ,, freies Cholesterin 0,9708 ,, esterförmig gebundenes Cholesterin
	1 kg Blut von Neugeborenen	0,7811 ,, freies Cholesterin 0,1413 ,, esterförmig gebundenes Cholesterin

Bei der Autolyse des Gesamtblutes läßt sich eine Spaltung von Cholesterinestern nicht beobachten[4]).

Daß das Blutserum Cholesterinester enthält, ist schon längst bekannt (Boudet 1833)[6]). Nach F. Kauders[2]) kommt im Blutserum auch freies Cholesterin vor:

	freies	esterförmiges Cholesterin
1000 ccm Pferdeserum	0,0285 freies und	0,0199 esterförmiges Cholesterin
1000 ,, Hundeserum	0,00107 ,, ,,	0,03285 ,, ,,
1000 ,, Rinderserum	0,07017 ,, ,,	0 ,, ,,
1000 ,, Kaninchenserum	0,074 ,, ,,	0,2946 ,, ,,
1000 ,, Meerschweinchenserum	0,0768 ,, ,,	0,2364 ,, ,,
1000 ,, Hammelserum	0,8739 ,, ,,	0,038 ,, ,,

Normale Menschensera weisen sehr bedeutende Schwankungen in bezug auf beide Formen des Cholesterins auf[7]).

Die Cholesterinester werden im Blut des Pferdes und des Hundes durch das Ferment Cholesterase gespalten. Letztere soll nur in den Blutkörperchen enthalten sein[8]).

---

[1]) Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuchungen, S. 390 und 393.
[2]) F. Kauders, Biochem. Zeitschr. **55**, 96 [1913]
[3]) Wooldridge, Du Bois-Reymonds Archiv **1881**, 387.
[4]) J. H. Schultz, Biochem. Zeitschr. **42**, 255 [1912].
[5]) E. Herrmann u. J. Neumann, Biochem. Zeitschr. **43**, 47 [1912].
[6]) Hürthle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 331 [1895/96].
[7]) F. Kauders, Biochem. Zeitschr. **55**, 99 [1913].
[8]) S. Cytronberg, Biochem. Zeitschr. **45**, 281 [1912].

Der Cholesteringehalt von menschlichen Placenten in Prozenten der Trockensubstanz beträgt;

Normale Placenta	0,301 g	freies und	0,072 g	esterförmiges Cholesterin,
Gewaschene normale Placenta	0,254 g	„ „	0,064 g	„ „
Placenta Frühgravider	0,495 g	„ „	0,751 g	„ „
Placenta Eklamptischer	0,155 g	„ „	0,108 g	„ „
Placenta Luetischer	0,288 g	„ „	0,064 g	„ „

Indes sich also der Cholesteringehalt im Blute während der Gravidität stets vermehrt, nimmt derselbe in der Placenta im Verlaufe der Schwangerschaft ab[1]).

Für den Cholesteringehalt in Nahrungsmitteln wurden folgende Werte gefunden[2]):

	Auskrystallisiertes Cholesterin	Unverseifbarer Ätherextrakt
Kalbshirn	2,7%	3,4%
Butterfett	0,20—0,22	0,35
Butter (= 85% Butterfett)	0,19	—
Eigelb	2,15; 1,75%[3]) Cholesterin	—
Mais	0,1% Cholesterin	—

Die Ausscheidung des Cholesterins in den Faeces geht bei konstantem Körpergewicht mit der Cholesterinaufnahme in der Nahrung parallel, im Krankheitszustande (bei Gewichtsverlust) scheint die Ausscheidung die Aufnahme zu übertreffen[4]). Die Resorption des Cholesterins im Darm wird schon durch mäßige Fett- oder Phosphatidmengen erleichtert[5]). Über eine Beteiligung des Cholesterins bei der Harnsäurebildung im Organismus[6]) s. unter Harnsäure.

Die Bestimmung des „Oxycholesterins" und seiner Fettsäureester auf spektralanalytischem Wege im Blut, Wollfett, Eieröl, Gehirn usw. s. J. Lifschütz[7]). Die Bestimmungen des Oxycholesteringehaltes der Pfortader und der Lebervene nach dieser Methode ergaben, daß Oxycholesterin in der Leber zurückgehalten wird. Zum gleichen Resultat führten auch Durchblutungsversuche an der überlebenden Leber[8]).

Während die intracellulären Fette frei von Oxycholesterinen sind, enthalten die Sekretfette reichliche Mengen, besonders Fußknäuelfett, Talg, Schafwollfett. Der Nagel enthält als Ausnahme viel Oxycholesterin[9]).

Cholesterin verhindert die Hemmung der Kohle auf das Labenzym, hat jedoch keinen Einfluß auf die Hemmung der Trypsinwirkung durch Kohle oder Serumalbumin[10]).

Die hämolytische Giftwirkung des Dimethyl-o-toluidins wird durch Cholesterinverabreichung gehemmt, ohne daß hier das Zustandekommen einer charakteristischen chemischen Verbindung nachzuweisen wäre. Während die Lecithinhämolyse schon durch geringe Cholesteringaben verhindert wird, erfordert die Verhütung der Ölsäure- und Seifenhämolyse die Anwesenheit größerer Cholesterinmengen und ist auch in diesem Falle nicht ausgesprochen[11]). Über die Hemmung der Seifenhämolyse s. W. Meyerstein[12]).

Echte Saponine, wie Digitonin, werden durch Cholesterin entgiftet [außer diesem auch Solanin, Cyclamin[13]), Dioscin[14])]. Dieselben liefern mit Cholesterin feste chemische Ver-

---

1) B. Bienenfeld, Biochem. Zeitschr. **43**, 245 [1912].
2) H. A. Klein (mitgeteilt von Magnus-Levy), Biochem. Zeitschr. **29**, 465 [1910].
3) Fourneau u. Piettre, Bull. de la Soc. chim. de France **11**, 805 [1912].
4) Ellis u. Gardner, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **86**, 13 [1912].
5) H. A. Klein, Biochem. Zeitschr. **29**, 465 [1910].
6) F. Traetta-Mosca u. Mitzenmacher, Gazz. Chim. Italiana **40**, II, 378 [1910].
7) J. Lifschütz, Biochem. Zeitschr. **48**, 373 [1913].
8) J. Lifschütz, Biochem. Zeitschr. **52**, 206 [1913]; vgl. auch E. Schreiber u. Lénard, Biochem. Zeitschr. **49**, 458 [1913].
9) Unna u. Golodetz, Biochem. Zeitschr. **20**, 469 [1909].
10) G. Jahnson-Blohm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 178 [1912].
11) H. Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 59 [1911].
12) W. Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 385 [1909]; **62**, 258 [1910]. — Vgl. ferner H. Iscovesco, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 94 [1909].
13) Tufanow, Inaug. Diss., Dorpat 1886.
14) S. Yagi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 141 [1910].

bindungen, wogegen Digitalisglucoside (Strophanthin, Antiarin, Digitoxin, Digitalein, Digitalisinfus) durch Cholesterin nicht entgiftet werden[1]).

Cholesterin soll bei der Wassermannschen Reaktion eine Antigenwirkung entfalten. Es sollen Lösungen von Cholesterin in physiologischem Serum eine partielle Komplementablenkung bewirken können[2]).

Dem Oxycholesterin soll eine erheblich geringere Hemmwirkung auf Saponinhämolyse zufallen als dem Cholesterin, soll jedoch schon in kleinen Mengen die Hemmwirkung des letzteren bedeutend fördern[3]). — Eine theoretische Ausführung über die Hemmung der Saponinhämolyse durch Cholesterin s. Jahnson-Blohm[4]).

Bezüglich der Bedeutung des Cholesterins und seiner Ester im pathologisch veränderten Organismus ist zu erwähnen, daß Marchand[5]) den Zusammenhang zwischen fettiger Entartung und sklerosierenden Vorgängen erkannte und mit der Bezeichnung Atherosklerose zum Ausdruck brachte. Nach Aschoff[6]) stellt die fettige Entartung eine Cholesteatose dar, d. h. eine Ablagerung von Cholesterinestern in den entarteten Geweben. Hueck[7]) zeigte, daß bei der menschlichen Atherosklerose die Nebennierenrinde außerordentlich reich an Cholesterinestern ist und die Vermutung von Wacker und Hueck[8]), daß bei Arteriosklerose der Cholesteringehalt des Blutes stark vermehrt ist, fand ihre klinische Bestätigung[9]). Letztere Forscher erzeugten eine künstliche Aortenerkrankung und Hypercholesterinämie bei Kaninchen, indem sie der Nahrung täglich 1,25 g Cholesterin zufügten. Die Krankheitserscheinungen kamen der menschlichen Atherosklerose sehr nahe: der Cholesterinestergehalt des Blutes wurde stark erhöht, das Körpergewicht der Tiere nahm zu, die Nebennierenrinde und die Leber der nach 3 Monaten getöteten Tiere wies starke Cholesteatose auf und nach 5 Monaten erschien die Aorta verändert, indem eine auf Cholesteatose und Hyperplasie beruhende Erkrankung der Intima bemerkbar war. Auch andere Blutgefäße, wie die Pulmonalis, Carotis, Jliaca und Femoralis waren angegriffen[10]). — Hypercholesterinämie kann ferner durch Narkotica, Infektionskrankheiten, Muskelarbeit, Dispnöe und endlich durch Adrenalininjektion hervorgerufen werden. Injektionen von 4 ccm einer Lösung von 1 : 2000 bedingen bei Kaninchen neben Hyperglykämie auch Hypercholesterinämie. Der Cholesteringehalt des Blutes soll auch durch Nebennierenexstirpation beeinflußt werden[10]).

Cholesteringehalt pathologisch veränderter Organe: Amyloidnieren[11]) (Mensch) mit wenig doppeltbrechender Substanz: 0,27% freies und 0,90% esterartig gebundenes Cholesterin. Amyloidnieren[11]) mit viel doppeltbrechender Substanz: 0,32% freies und 0,55—0,65% gebundenes Cholesterin. Atheromatöse Aorta[12]): 0,673—0,741% freies, 0,792—1,053% gebundenes Cholesterin.

Unter pathologischen Verhältnissen kann der Cholesterinestergehalt der menschlichen Nebennierenrinde um das 5- bis 7fache ansteigen, oder um das 10fache abnehmen, wogegen der Gehalt an freiem Cholesterin ziemlich erhalten bleibt. Eine Anreicherung an Estern ist bei Atherosklerose, chronischen Nierenleiden, Diabetes und Gravidität, eine Verarmung dagegen bei infektiösen, septischen und pyämischen Fällen wahrnehmbar[13]). Die Cholesterinester der Nebennierenrinde lassen sich durch Saponininjektion vom Blut aus beeinflussen[13]). Bei Carcinom nimmt der Cholesteringehalt der Nebennieren sehr stark ab, wogegen derselbe

[1]) Th. Karauloff, Biochem. Zeitschr. **32**, 145 [1911].

[2]) A. Desmoulière, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 592, 927 [1912]. — Browning, Cruickshank u. M'Kenzie, Biochem. Zeitschr. **25**, 85 [1910]. — Browning, Cruickshank u. Gilmour, Zeitschr. f. Immunitätsforschung [I] **14**, 284 [1912].

[3]) E. Schreiber u. Lénard, Biochem. Zeitschr. **54**, 291 [1913].

[4]) G. Jahnson-Blohm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 59 [1913].

[5]) Marchand, Verhandlungen d. Kongr. f. inn. Med. Leipzig 1904.

[6]) Aschoff, Zieglers Beiträge **47**, 1 [1910]. — R. Kawamura, Die Cholesterinesterverfettung. Jena 1911.

[7]) Hueck, Münch. med. Wochenschr. **58**, 2588 [1911].

[8]) Wacker u. Hueck, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 373 [1913].

[9]) Bürger u. Beumer, Berliner klin. Wochenschr. **50**, 112 [1913]. — Klinkert, Berliner klin. Wochenschr. **50**, 820 [1913]. — Henes, Archiv. f. klin. Med. **111**, 122 [1913]. — Bauer u. Skutezky, Wiener klin. Wochenschr. **26**, 830 [1913]. — Weltmann, Wiener klin. Wochenschr. **26**, 874 [1913].

[10]) Wacker u. Hueck, Münch. med. Wochenschr. **60**, 2096 [1913].

[11]) A. Windaus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 114 [1910].

[12]) A. Windaus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 174 [1910]. — Lemoine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1079 [1910].

[13]) Wacker u. Hueck, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 373 [1913].

im Depotfett stark vermehrt wird (er beträgt 34,2% im Unterhautfett und 38,7% im Mesenterialfett)[1]). Diese Befunde weisen dahin, daß das freie Cholesterin mehr oder weniger den festen Cholesterinbestand der Zellen bildet, wogegen die Cholesterinester als labile Substanzen wirksam sind und vielleicht eine entgiftende Rolle im Organismus zu übernehmen bestimmt sind.

In pathologischen Milchdrüsenkonkrementen eines Pferdes wurden 31,63% Cholesterin (auf Trockensubstanz berechnet) gefunden[2]). — Den Cholesteringehalt der Lumbalflüssigkeiten bei Geisteskranken s. G. Pighini[3]).

Bei der totalen Pankreasexstirpation an Hunden scheint der Gehalt des Blutes an Cholesterin nicht wesentlich geändert zu sein (außer in Fällen von Lipämie), stark dagegen ist die Vermehrung in der Leber der Versuchstiere (auch das Lecithin nimmt hier bedeutend zu)[4]). — Über den Einfluß der Kastration auf das Cholesterin beim Stier s. Daniel-Brunet und Rolland[5]).

Hungernde Kaninchen zeigen einen erhöhten Gehalt des Lebercholesterins: 0,09 bis 0,14 g pro Kilo Körpergewicht[6]).

Die in den verfetteten Nieren (s. obige Tabelle) enthaltenen Cholesterinester bestehen zu 25% aus Cholesterinpalmitat und zu 75% aus Cholesterinoleat. Das Gemisch dieser beiden verrät unter dem Mikroskop doppeltbrechende Tropfen[7]).

Bei der progressiven Paralyse wird der Cholesteringehalt im Gehirn und in der Cerebrospinalflüssigkeit bedeutend gesteigert[8]).

Bestimmung: Eine Abänderung der Ritterschen Methode der Cholesterinbestimmung wird von Corper vorgeschlagen[9]). v. Czyhlarz, Fuchs und v. Fürth geben eine Bestimmungsmethode in der Galle an[10]).

Eine Verbesserung der Windausschen Digitoninmethode (Bd. III) bringen Wacker und Hueck[11]) zum Vorschlag. — Eine auf der Liebermannschen Reaktion beruhende colorimetrische Methode stammt von A. Grigaut[12]). Colorimetrische Bestimmungsmethoden für das Blut und Blutserum s. bei Kumagava-Suto[13]), Shimidzu[14]), ferner Weston und Kent[15]) und endlich bei Authenrieth und Funk[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die chemische Konstitution des Cholesterins ist durch die Ermittlung der Stellung der Carboxylgruppen in den durch Oxydation des Cholesterins gewonnenen „Cholesterinsäuren" zum größten Teil aufgeklärt worden und mit großer Wahrscheinlichkeit als folgende anzusprechen[17]):

```
(CH3)2CH · CH2 · CH2—C11H17
                    /  \
                  CH    CH
                 /  \  /  \
              H2C    CH    CH · CH3
               |     |     |
              H2C    CH2   CH
                 \  /      ||
                 CHOH      CH2
```

Die Anwesenheit nur einer Doppelbindung im Cholesterinmolekül geht aus der Beschaffenheit des Cholesterinozonids und des Brechungsvermögens[18]) des Cholesterins

---

[1]) L. Wacker, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 383 [1912].
[2]) A. Scheunert u. W. Grimmer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 322 [1911/12].
[3]) G. Pighini, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 508 [1909].
[4]) Y. Seo, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 1 [1909].
[5]) Daniel-Brunet u. Rolland, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 150 [1911].
[6]) Ellis u. Gardner, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **84**, 461 [1912].
[7]) A. Windaus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 114 [1910].
[8]) G. Pighini, Biochem. Zeitschr. **46**, 450 [1912].
[9]) H. J. Corper, Journ. of Biol. Chem. **11**, 37 [1912]; **12**, 197 [1912].
[10]) v. Czyhlarz, Fuchs u. v. Fürth, Biochem. Zeitschr. **49**, 120 [1913].
[11]) Wacker u. Hueck, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **71**, 373 [1913].
[12]) Chauffart u. Grigaut, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **68**, 791 [1911] **71**, 441, 513 [1911]. Klinkert, Berl. klin. Wochenschr. **1913**, 820.
[13]) Kumagava-Suto, Biochem. Zeitschr. **8**, 212 [1908].
[14]) Shimidzu, Biochem. Zeitschr. **18**, 237 [1910].
[15]) Weston u. Kent, Journ. of med. Research, Juli 1912.
[16]) Authenrieth u. Funk, Münch. med. Wochenschr. **1913**, 1241.
[17]) A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2423 [1912].
[18]) L. Tschugajew u. P. Koch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **388**, 352 [1911].

hervor. Ersteres besitzt die Formel[1]) $C_{27}H_{45}(OH)O_3$, d. h. es entfällt auf 1 Mol. Cholesterin genau 1 Mol. Ozon.

Beim Erhitzen von Cholesterin mit Weinsteinsäuren, Äpfelsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Zimtsäure, Anissäure usw. erhält man mehr oder weniger stabile flüssige Krystalle[2]). Veresterungsgeschwindigkeit s. Willstätter, Mayer und Hüni[3]).

Additionsverbindungen des Cholesterins (Bd. III, S. 273):

Cholesterin-Dioscin.

$$2(C_{27}H_{46}O + 2\,H_2O) + 3(C_{24}H_{38}O_9).$$

Bildung: Aus äquimolekularen Mengen von Dioscin und Cholesterin, in 95 proz. Alkohol gelöst.

Farblose, mikroskopische Krystalldrusen vom Schmelzp. 223°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Äthyl- und Methylalkohol. In beiden letzteren löst es sich in der Wärme. Besitzt keine hämolytische Wirkung. Dissoziiert zum Teil in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung. Eine Lösung von 0,0001 g Cholesterin in 1 ccm 90 proz. Alkohol gibt noch eine deutliche Fällung mit einer 1 proz. Dioscinlösung (in 95 proz. Alkohol)[4]).

Cholesterin-Gitonin.

$$C_{49}H_{80}O_{23} + C_{27}H_{46}O.$$

Bildung: Analog dem Digitoninderivat (Bd. III).

Feine Krystallnädelchen, die in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind[5]).

Äther des Cholesterins (Bd. III, S. 274):

Cholesterylmethyläther.

$$C_{27}H_{45}OCH_3.$$

Bildung: Aus Cholesterylchlorid, Methylalkohol und mit Salzsäure angeätztem Magnesiumband im Rohr bei 125°.

Krystalle (aus Aceton), die bei 84° schmelzen. Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol lösen schon in der Kälte sehr leicht; Aceton, Alkohol und Eisessig nur in der Hitze leicht; Methylalkohol auch in der Hitze wenig.

Cholesteryläthyläther.

$$C_{27}H_{45}O \cdot C_2H_5.$$

Bildung: Analog dem Methyläther bei 140°.

Nadeln (aus Aceton), Rosetten (aus Alkohol). Schmelzp 88—90°. Die Löslichkeit ist wie die des Methyläthers.

Cholesterylpropyläther.

$$C_{27}H_{45}O \cdot C_3H_7.$$

Bildung: Analog dem vorigen bei 140—150°.

Prismen (aus Aceton), die bei 99,5—100,5° schmelzen[6]).

Cholesterylphenyläther.

$$C_{27}H_{45}OC_6H_5.$$

Bildung: Aus Phenolnatrium und Cholesterylchlorid bei 155—160°.

Blättchen (aus Äther + Alkohol) vom Schmelzp. 157,5°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D = -35{,}13°$ (in Chloroform).

---

[1]) C. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 940 [1912].
[2]) Gaubert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 149 [1913].
[3]) R. Willstätter, E. W. Mayer u. E. Hüni, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 73 [1910].
[4]) S. Yagi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 141 [1910].
[5]) A. Windaus u. A. Schneckenburger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2630 [1913].
[6]) O. Diels u. P. Blumberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2847 [1911].

Cholesteryl-p-kresyläther.

$C_{27}H_{45} \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Bildung: Aus p-Kresolnatrium und Cholesterylchlorid.

Blättchen (aus Äther + Alkohol), die bei 154,5° schmelzen und in Alkohol wenig löslich sind. $[\alpha]_D = -32,95°$ (in Chloroform).

Cholesterylbenzyläther.

$C_{27}H_{45}O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Bildung: Aus Cholesterinkalium und Benzylchlorid[1]). Aus Cholesterylchlorid, Benzylalkohol und mit Salzsäure angeätztem Magnesiumband im Rohr bei 170°[2]).

Weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 118,5°[1]), aus Aceton: 114—115°[2]). $[\alpha]_D = -26,02°$ (in Chloroform).

Cholesteryl-p-methylbenzyläther.

$C_{27}H_{45}O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Bildung: Aus Cholesterinkalium und p-Methylbenzylbromid.

Bildet flüssige Krystalle. Schmelzp. 129—130°, Klärp. 141,5°. $[\alpha]_D = -26,32°$ (in Chloroform).

Cholesteryl-m-methylbenzyläther.

$C_{27}H_{45}O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Bildung: Analog dem vorigen Ätherderivat.

Krystallisiert aus Äther + Alkohol, bildet flüssige Krystalle. Schmelzp. 93—94°. Klärp. 125°. $[\alpha]_D = -31,76°$.

Ester des Cholesterins (Bd. III, S. 276). Über die physiologische und pathologische Bedeutung der Cholesterinester s. S. 477.

Die Existenz fester Verbindungen zwischen Cholesterin und Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Öl-, Essig- und Propionsäure) wird von Partington als zweifelhaft dahingestellt[3]).

Cholesterylchlorid.

$C_{27}H_{45}Cl$.

Bildung: Aus Cholesterin beim Schütteln mit der gleichen Gewichtsmenge Thionylchlorid[4]).

Liefert mit Zinkstaub oder Zinkoxyd Cholesterylen $C_{27}H_{44}$[5]).

Bildet den Ausgangsstoff bei der Darstellung der Cholesterinäther und -ester (s. dort).

Cholesterylbromid.

$C_{27}H_{45}Br$.

Bildung: Aus einer Benzollösung von entwässertem Cholesterin und Phosphortribromid am Wasserbade.

Bildet perlmutterglänzende Blättchen (aus abs. Alkohol), die bei 98° schmelzen. $[\alpha]_D^{19,5} = -19,14°$.

Liefert in ätherischer Lösung mit Brom in Eisessig: Tribromcholestan $C_{27}H_{43}Br_3$[6]).

Cholesterinurethan.

$C_{27}H_{45}O \cdot CONH_2$.

Die Bildung erfolgt aus Cholesterin und Harnstoff bei 220° Luftbadtemperatur. — Lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 212—213°. Leicht löslich in Benzol und Chloro-

---

[1]) W. Steinkopf u. E. Blümner, Journal f. prakt. Chemie [2] **84**, 460 [1911].
[2]) O. Diels u. P. Blumberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2850 [1911].
[3]) J. R. Partington, Journ. Chem. Soc. **99**, 313 [1911].
[4]) O. Diels u. P. Blumberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2848 [1911].
[5]) W. Steinkopf u. E. Blümner, Journal f. prakt. Chemie [2] **84**, 460 [1911].
[6]) R. Kohn, Monatshefte f. Chemie **33**, 447 [1912].

form, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Die Salkowskische Probe fällt negativ aus. Bei der Liebermannschen Reaktion ist zur Erzielung einer Grünfärbung viel konz. Schwefelsäure erforderlich.

Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge entsteht Cholesterin[1]).

Cholesteryl-α-naphthylurethan.

$C_{26}H_{45} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Bildung: Aus Cholesterin und Naphthylisocyanat. Tafeln. Schmelzp. 175—176°[2]).

Cholesterylacetat.

$C_{27}H_{45}O \cdot COCH_3$.

Bei der Oxydation vom Acetat mit Chromsäure und Essigsäure entsteht neben Aceton das Methylisohexylketon[3]).

Derivate: **Chloracetylcholesterin** $C_{27}H_{45}O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Entsteht durch Erwärmen von Cholesterin mit Chloracetylchlorid am Wasserbade. — Krystallisiert aus Petroläther in Tafeln, aus Essigester in verfilzten Nadeln. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, heißem Eisessig und Essigester; schwer in heißem Methylalkohol, Aceton, Petroläther und Äthylalkohol. Schmilzt scharf bei 162°. — Bei der Einwirkung von Ammoniak wird kein Glycylcholesterin gebildet[4]).

Glycylcholesterin $C_{27}H_{45}O \cdot CO \cdot CH_2NH_2$. Entsteht bei der Neutralisation seines mit Chloroform aufgenommenen Chlorhydrates mit Normalnatronlauge und nachheriger Fällung der getrockneten Chloroformlösung mit Essigester.

Weiße, rosettenförmige Aggregate, die bei 140,5° (korr.) schmelzen. $[\alpha]_D^{20} = -24,98°$ (in Chloroform gelöst). Ziemlich schwer löslich in abs. Alkohol und Methylalkohol; leichter in Chloroform; sehr schwer löslich in heißem Wasser; unlöslich in Essigester. — **Chlorhydrat** $C_{27}H_{45}O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Die Darstellung erfolgt durch Lösen von 1 Mol. Cholesterin in der 5fachen Menge Chloroform und Behandlung der Lösung mit 1 Mol. salzsaurem Glycylchlorid.

Feine Nadeln (aus abs. Alkohol), die bei 225—230° schwach sintern und sich bei 250° zersetzen.

Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Chloroform, kaum in Äther, unlöslich in Essigester und Petroläther. In Äthylalkohol und Eisessig in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme mittelmäßig löslich.

Bei der Hydrolyse mit Salzsäure (D = 1,19) wird Cholesterin und Glykokoll gebildet[5]).

Piperidoacetylcholesterin $C_{27}H_{45} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Entsteht aus Chloracetylcholesterin bei der Einwirkung von Piperidin zunächst bei schwacher Wärme, sodann unter Kühlung. Nach Zugabe von wenig Ätzalkali beginnt eine langsame Krystallabscheidung.

Nadelbüschel (aus abs. Alkohol), die bei 114,5° scharf schmelzen und in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich sind. In Äther, Benzol, Eisessig, Petroläther, Essigester und Chloroform leicht löslich. — Das **salzsaure Salz** $C_{34}H_{58}O_2NCl$ entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base. Krystallisiert aus Methylalkohol[4]).

Cholesterylpropionat.

$C_{30}H_{50}O_2$.

Derivate: **α-Jodpropionylcholesterin** $C_{30}H_{49}O_2J$. Entsteht bei der Behandlung von Cholesterin (in Chloroform gelöst) mit der äquivalenten Menge α-Jodpropionylchlorid. Das primär entstehende Additionsprodukt unbekannter Natur wird bald unter Entwicklung von HCl-Gas wieder zerstört.

Büschel von Nädelchen, die ab 65° sintern, bei 115° vollkommen geschmolzen sind und bei 197° Jod abgeben. Schwer löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser. In den anderen Lösungsmitteln leicht löslich. α-Jodpropionylcholesterin wird sehr schlecht resorbiert:

---

[1]) Windaus u. Adamla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44** 3051 [1911].
[2]) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 345 [1910].
[3]) A. Windaus u. C. Resau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1246 [1913].
[4]) O. Diels u. E. Stamm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2228 [1912].
[5]) E. Abderhalden u. K. Kautzsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 71 [1910].

$^2/_3$ des Jodes erscheinen im Kot (bei Hunden). Die Jodausscheidung im Harn vollzieht sich innerhalb 4—5 Tagen. Bei subcutaner Einspritzung zieht sich die Resorption über Wochen hin.

β-Jodpropionylcholesterin $C_{30}H_{49}O_2J$. Entsteht analog dem α-Derivat. Krystallisiert in Plättchen; sintert bei 85° und ist bei 100° vollständig geschmolzen. Zersetzt sich bei 260° ohne Jodabgabe. In Alkohol schwer löslich, in Methylalkohol sehr schwer. Unlöslich in Wasser. In den übrigen Solvenzien leicht löslich.

Die Fütterungsversuche ergaben das gleiche Resultat wie mit dem α-Derivat[1]).

Cholesterylisobutyrat.

$C_{31}H_{52}O_2$.

Die Darstellung erfolgt durch Schütteln einer Lösung von Cholesterin in Chloroform mit einer äquivalenten Menge Isobutyrylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Die Chloroformlösung wird nachher mit Essigester zur Fällung gebracht. — Blättchen (aus Chloroform + Methylalkohol), die bei 128° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther, Äthyl- und Amylalkohol; weniger leicht in kaltem Methylalkohol und in Aceton.

$[\alpha]_D = -31{,}05°$ (in Chloroform gelöst)[2]).

Isovalerylcholesterin.

$C_5H_9O \cdot OC_{27}H_{45}$.

Darstellung: Analog dem Isobutyrat, aus Cholesterin und Isovalerylchlorid.

Blättchen (aus Methylalkohol), die in Chloroform, Äther, Petroläther, warmem Aceton. Alkohol leicht, in kaltem Methylalkohol schwer löslich sind. Sintern bei 90°, schmelzen bei 114°. $[\alpha]_D^{20} = -32{,}7°$ (in Chloroform)[2]).

Derivate: **α-Bromisovalerylcholesterin** $C_5H_8BrO \cdot OC_{27}H_{45}$. Entsteht aus Cholesterin (in Chloroform gelöst) und α-Bromisovalerylbromid.

Rhombische Tafeln (aus Essigester), die sich in Chloroform und Benzol sehr leicht, in Petroläther, Essigester und Äther leicht, in heißem Alkohol ziemlich leicht, in Methylalkohol sehr schwer lösen. Unlöslich in Wasser. Erweicht bei 130°, schmilzt bei 134,2—135,2° (korr.).

Laurylcholesterin.

$C_{12}H_{23}O \cdot OC_{27}H_{45}$.

Entsteht aus Cholesterin (in Chloroform gelöst) und Laurylchlorid.

Feine Nadeln (aus Chloroform + Methylalkohol), die bei 78° sintern und bei 110° schmelzen In kaltem Methylalkohol und kaltem Aceton schwer löslich. $[\alpha]_D^{20} = -31{,}3°$ (in Chloroform).

Cholesterylpalmitat.

$C_{16}H_{31}O \cdot OC_{27}H_{45}$.

Bildet sich analog dem Laurylcholesterin aus Cholesterin und Palmitylchlorid.

Feine Nädelchen, die in Alkohol ziemlich schwer, in kaltem Methylalkohol recht schwer, in den übrigen Lösungsmitteln aber leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 78,5—79,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = -24{,}2°$ (in Chloroform).

Cholesterylstearat.

$C_{18}H_{35}O \cdot OC_{27}H_{45}$.

Aus Cholesterin und Stearylchlorid.

Feine Blättchen (aus Chloroform + Methylalkohol). Sie sind schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in der Wärme. Unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes ist zwischen 85 und 90°[2]).

Cholesteryloleat.

$C_{45}H_{78}O_2$.

Wiederholte subcutane Injektion bewirkt bei Kaninchen eine beträchtliche Zunahme der roten Blutkörperchen[3]).

---

[1]) E. Abderhalden u. E. Gressel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 472 [1911].
[2]) E. Abderhalden u. K. Kautzsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 69 [1910].
[3]) Thomas u. Lebert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 187 [1912].

Elaidylcholesterin.

$C_{45}H_{78}O_2$.

Derivate: **Dijodelaidylcholesterin** $C_{45}H_{76}J_2O_2$. Aus Cholesterin (in Chloroformlösung) und Dijodelaidylchlorid. Krystallisiert nicht. Sintert bei 42°, schmilzt bei 90° und gibt bei 210° Jod ab. Löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aceton und unlöslich in Methylalkohol.

Die Resorptionsverhältnisse bei diesem Ester sind analog denjenigen bei den Jodpropionylcholesterinen (s. dort)[1].

Pyrrolidonylcholesterin.

$C_{32}H_{51}O_3N$.

```
     CH—CO · O · C27H45
    ╱ ╲
H2C   NH
 |     |
H2C—CO
```

Entsteht aus Cholesterin (in trockener Chloroformlösung) und Pyrrolidonylchlorid im Wasserbad von 65°. Nach Versetzen der im Vakuum eingeengten Chloroformlösung mit Petroläther gelangen in der Kälte Krystalle zur Ausscheidung. Weiße Nädelchen (aus Alkohol); sintert bei 199—203°, schmilzt bei 205° klar. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther; schwer in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, leichter hingegen in der Wärme. Unlöslich in Wasser und Petroläther[2].

Cholesterylsalicylat.

$C_{27}H_{45}O \cdot OC \cdot C_6H_4OH$.

Bildung: Durch Zusammenschmelzen von Cholesterin mit Salicylsäure. Farblose trikline Krystalle vom Schmelzp. 180° (wasserfrei).

$[\alpha]_D^{15°} = -53{,}78$ (in Chloroform)[3].

Stickstoffhaltige Derivate des Cholesterins (Bd. III S. 274):

Cholesterylamin.

$C_{27}H_{45}NH_2$.

Das salzsaure Salz der Base wird dargestellt durch Erhitzen von Cholesterylchlorid mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak und Ammonjodid 8 Stunden auf 180°, Ausziehen des Reaktionsgemisches mit Wasser + Kalilauge + Äther und Sättigen der getrockneten ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas. — Die **freie Base** entsteht beim Schütteln des Chlorhydrates mit Äther + Kalilauge. Krystallisiert in cholesterinähnlichen Blättchen (aus Methylalkohol) und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Unlöslich in Wasser, doch neigt die Base zur Bildung kolloider Lösungen. Schmilzt nach erfolgtem Trocknen bei 98°. Gibt die Salkowskische Probe nicht. Bei der Liebermannschen Probe entsteht eine beständige Rotviolettfärbung. Liefert scheinbar mit Digitonin eine Additionsverbindung.

Alle **Salze** des Cholesterylamins sind, wie die Base selbst, in Wasser unlöslich.

Das **Chlorhydrat** $C_{27}H_{48}NCl$ bildet lange weiße Nadeln (aus heißem 95proz. Alkohol mit 20proz. wässeriger Salzsäure zur Abscheidung gebracht), die bei 330° sintern. — Das **Sulfat** krystallisiert in Nadeln und ist in kochendem Alkohol sehr schwer löslich. — **Chloroplatinat.** Hellgelbes Pulver. — **Pikrat** $C_{33}H_{50}O_7N_4$. Bildet lange gelbe Prismen. Färben sich von 250° an dunkel und schmelzen bei 274—275° unter Zersetzung.

N-Acetylcholesterylamin $C_{27}H_{45} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Cholesterylamins mit Essigsäureanhydrid. Glänzende Blättchen, die bei 243 bis 244° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Essigester, fast unlöslich in Äther, Petroläther, Wasser. Bei der Salkowskischen und Liebermannschen Probe verhält es sich wie Choesterylamin.

---

[1] E. Abderhalden u. E. Gressel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 472 [1911].
[2] E. Abderhalden u. E. Wurm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 160 [1912].
[3] Golodetz, Chem.-Ztg. **1907**, II, 1915. — E. Artini, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 782 [1910].

N-Benzoylcholesterylamin $C_{27}H_{45} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Entsteht aus Cholesterylamin (in Pyridin gelöst) und Benzoylchlorid beim Stehen. — Dünne Prismen, die bei 236° schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig in Äther und Petroläther. Löslich in Chloroform[1].

Ungesättigte Derivate des Cholesterins (Bd. III, S. 278):

Cholesterilen.

$C_{27}H_{44}$.

Bildung: Aus Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder Zinkoxyd.
$[\alpha]_D = -116{,}20°$ (in Chloroform)[2].

Weitere Derivate des Cholesterins:

α-Cholestanol oder Cyclocholesterin.

Die frühere Formel $C_{27}H_{48}O$ bzw. $C_{27}H_{46}O$ (Bd. III, S. 281) ist nach Windaus unrichtig und durch die Formel $C_{32}H_{56}O$ bzw. $C_{32}H_{58}O$ zu ersetzen. Letztere Formel kommt so zustande, daß bei der Darstellung des α-Cholestanols augenscheinlich eine Kondensation zwischen Cholesterin und Amylalkohol stattfindet, und zwar unter Ringschließung oder Reduktion[3]):

$$C_{27}H_{45}OH + C_5H_{11}OH = C_{32}H_{55}OH + H_2O.$$

Die Strukturformel wäre:

$$\begin{array}{c} C_{25}H_{44} \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(OH \cdot CH \cdot C_5H_{11} \end{array}.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert ohne Krystallwasser. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig eine **Ketosäure**[3]) $C_{32}H_{56}O_3$:

$$\begin{array}{c} C_{25}H_{44} \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(OH) \cdot CH \cdot C_5H_{11} \end{array} + 3\,O = \begin{array}{c} C_{25}H_{44} \\ \diagup \quad \diagdown \\ COOH \;\; CO \cdot C_5H_{11} \end{array} + H_2O$$

α-Cholestylchlorid.

Die frühere Formel (Bd. III, S. 282) ist entsprechend der neuen Formel für α-Cholestanol umzuändern[3]) in $C_{32}H_{57}Cl$.

Aus α-Cholestylchlorid entsteht beim Erhitzen mit Metylalkohol und mit Salzsäure angeätztem Magnesiumband im Rohr auf 140° ein Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{46}$[4]).

α-Cholestylbromid.

$C_{32}H_{57}Br$.

Entsteht aus α-Cholestanol und Phosphorpentabromid
Krystallisiert in Blättchen (aus Äther-Methylalkol), die bei 118° schmelzen[5]).

Cholestanon. (Bd. III S. 282).

$C_{27}H_{46}O$ oder $C_{27}H_{44}O$.

Derivate: (Vgl. die neue Formel für α-Cholestanol) **α-Cholestanon-p-nitrophenylhydrazon** $C_{33}H_{49}O_2N_3$. Auf Grund der abgeänderten Formel für α-Cholestanol: $C_{32}H_{56} = N \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$[6]). Entsteht beim Erhitzen der absolut-alkoholischen Lösung des α-Cholestanons mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in einem Gemisch von abs. Alkohol (10 Teile), 50proz. Essigsäure (10 Teile) und Eisessig (2 Teile). — Goldgelbe Nadeln (aus abs. Alkohol), die bei 179° sintern und bei 184° zu einem dunkelbraunen Tropfen schmelzen.

1) Windaus u. Adamla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3051 [1911].
2) W. Steinkopf u. E. Blümner, Journal f. praktische Chemie [2] **84**, 460 [1911].
3) A. Windaus u. C. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2487 [1913].
4) O. Diels u. P. Blumberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2851 [1911].
5) A. Windaus u. C. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2490 [1913].
6) Windaus u. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2490 [1913].

α-Cholestanonoxim. Bildet sich beim Erwärmen einer Suspension von α-Cholestanon in Methylalkohol mit methylalkoholischem Hydroxylamin. Amorphe Substanz, die bei 75° sintert und bei 95—100° unscharf schmilzt. Reichlich löslich in Eisessig, heißem Aceton, weniger in Äthylalkohol, Benzol, Essigester, kaum in Methylalkohol, Chloroform und Petroläther.

Das Additionsprodukt mit **Carboxäthylisocyanat** krystallisiert aus Äther und Aceton in feinen Nädelchen und schmilzt unter Zersetzung bei 161°.

α-Cholestanonoxim geht bei der Reduktion in amylalkoholischer Lösung mit Natrium in **α-Cholestylamin** über (s. dort)[1].

α-Cholestylamin.

$C_{27}H_{47} \cdot NH_2$ oder $C_{27}H_{45} \cdot NH_2$. (Man beachte die neue Formel für α-Cholestanol!)

Wird bei der Reduktion einer amylalkoholischen Lösung von α-Cholestanonoxim mit Natrium gebildet. Das Amin wird nach dem Waschen der amylalkoholischen Schicht mit Wasser aus ersterem zur Abscheidung gebracht. Farblose Schuppen (aus Methylalkohol), die unscharf bei 110—120° schmelzen. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Eisessig, heißem Aceton, in Äthyl- und Methylalkohol und in Essigester (aus diesem krystallisiert es in rhombischen Tafeln). Das **Chlorhydrat** $C_{27}H_{49}N \cdot HCl$ bildet feine, weiße Nädelchen[2].

Cholestenon (Bd. III, S. 284).

$C_{27}H_{44}O$.

Cholesterylamine aus Cholestenonoxim $C_{27}H_{47}N$. Bei der Reduktion von Cholestenonoxim (in Alkohol gelöst) mit metallischem Natrium. — Das Amin krystallisiert in Prismen und schmilzt unscharf gegen 98°. In Löslichkeitsverhältnissen und Farbenreaktionen verhält es sich wie die Base aus Cholesterylchlorid (S. 483). Die Einheitlichkeit ist fraglich, vielleicht besteht es aus einem Gemisch von Stereoisomeren. Die Base liefert 3 verschiedene Acetylamine!

Das **Sulfat** bildet Säulen, das **Pikrat** $C_{33}H_{50}O_7N_4$ sich gegen 253° zersetzende Nadeln. Das **Chloroplatinat** $C_{54}H_{96}N_2Cl_6Pt$ stellt ein hellgelbliches, unlösliches Pulver vor. Zersetzt sich bei 252°.

Das **Benzoylderivat** $C_{34}H_{51}ON$ krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 203°.

Die **Acetylderivate** entstehen beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit Essigsäureanhydrid. Fraktionen: Ein in Äther unlöslicher Anteil $C_{29}H_{49}ON$ bildet glänzende Blättchen (Alkohol) vom Schmelzp. 243—244° und ist identisch mit **Acetylcholesterylamin** aus Cholesterylchlorid (S. 483). Der in Äther lösliche Anteil besteht aus **β-Acetylcholesterylamin** $C_{29}H_{49}ON$. Lange Nadeln vom Schmelzp. 216—217°, ferner aus **γ-Acetylcholesterylamin** $C_{29}H_{49}ON$; derbe Säulen vom Schmelzp. 190°[3].

Abbau der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ (Bd. III, S. 294):

Säure $C_{27}H_{44}O_4$.

$$\begin{array}{c} C_5H_{11} \cdot C_{17}H_{26} \cdot CH = CH_2 \\ \diagup \qquad \diagdown \\ COOH \quad COOH - CH_2 \end{array}$$

Wird die Säure unter vermindertem Druck auf 280—300° erhitzt, so spaltet sie Wasser und Kohlendioxyd ab und es destilliert ein zyklisches Keton, $C_{26}H_{42}O$, über[4]):

$$\begin{array}{c} C_5H_{11} \cdot C_{17}H_{26} \cdot CH = CH_2 \\ \diagup \diagdown \\ COOH \;\; CH_2 \\ \diagup \\ COOH \end{array} = \begin{array}{c} C_5H_{11} \cdot C_{17}H_{26} \cdot CH = CH_2 \\ \diagup \diagdown \\ CO - CH_2 \end{array} + H_2O + CO_2$$

(Das nächst niedere Ringhomologe des Cholestenons)

---

[1]) O. Diels u. E. Stamm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2228 [1912].
[2]) O. Diels u. E. Stamm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2232 [1912].
[3]) Windaus u. Adamla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3051 [1911].
[4]) A. Windaus, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1316 [1912].

(Beweis für die 6- oder 7gliederige Beschaffenheit des Ringes im Cholesterinmolekül. Säure $C_{27}H_{44}O_4$ ist, sowie auch die Säuren $C_{27}H_{40}O_5$ und $C_{27}H_{40}O_8$ eine stark giftige Substanz und gehört nach ihren physiologischen Eigenschaften in die pharmakologische Gruppe der Gallensäuren und Saponine. Die 3 Säuren sind schwer resorbierbar und rufen örtliche Nekrose tierischer Gewebe, Lähmung der Skelett- und Herzmuskulatur, ferner Pulsverlangsamung hervor und wirken hämolytisch[1]).

Keton $C_{26}H_{42}O$.

$$C_5H_{11} \cdot C_{17}H_{26} \cdot CH = CH_2$$
$$CO—CH_2$$

Bildung s. oben unter Säure $C_{27}H_{44}O_4$. — Lange Nadeln (aus Methylalkohol), die bei 95—96° schmelzen. Gegenüber Lösungsmitteln und Farbenreaktionen verhält sich das Keton genau wie Cholestenon. — Das **Oxim** $C_{26}H_{43}ON$ unterscheidet sich durch seine Unlöslichkeit in Petroläther von der Muttersubstanz. Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 176°[2]).

Abbau der Säure $C_{25}H_{40}O_6$:

Säure $C_{25}H_{40}O_6$ (Bd. III, S. 295).

$$C_5H_{11} \cdot C_{17}H_{26} \cdot COOH$$
$$COOH\ \ COOH$$

Spaltet beim Erhitzen unter vermindertem Druck bei 300—350° Wasser und Kohlendioxyd ab und liefert ein krystallinisches Destillat der Ketomonocarbonsäure $C_{24}H_{38}O_3$[2]).

Säure $C_{24}H_{38}O_3$.

$$CO$$
$$C_5H_{11} \cdot C_{17}H_{26} \cdot COOH$$

Bildung s. oben unter Säure $C_{25}H_{40}O_6$. — Tafeln (aus verdünnter Essigsäure), die bei 146—147° schmelzen, sich in den meisten organischen Lösungsmitteln (etwas schwerer in Petroläther) leicht lösen. In Wasser unlöslich. — Das **Semicarbazon** $C_{25}H_{41}O_3N_3$ bildet glänzende Blättchen (aus 95 proz. Alkohol), die bei 249 bis 250° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure entsteht die **Tricarbonsäure** $C_{24}H_{38}O_6$:

$$\underset{CH_2—CO}{C_5H_{11} \cdot C_{16}H_{24} \cdot COOH} + 3\,O = \underset{COOH\ \ COOH}{C_5H_{11} \cdot C_{16}H_{24} \cdot COOH}$$ [1])

Als Nebenprodukt entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure ein **Lacton** $C_{24}H_{36}O_3$.

Lacton $C_{24}H_{36}O_3$ (oder $C_{24}H_{38}O_3$?).

Bildung s. unter Säure $C_{24}H_{38}O_3$. — Sehr lange Nadeln, die sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen, nicht aber in Wasser. Schmilzt bei 140° und sublimiert unter 12 mm. Druck bei ca. 280°. Reagiert gegenüber Lackmus neutral. Das **Oxim** $C_{24}H_{39}O_3N$ bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 136°.

Das Lacton liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine schön krystallisierende Säure vom Schmelzp. 252°[3]).

Säure $C_{24}H_{38}O_6$.

$$C_5H_{11} \cdot C_{16}H_{24} \cdot COOH$$
$$COOH\ \ COOH$$

Bildung s. oben unter Säure $C_{24}H_{38}O_3$. — Krystallwasserhaltige Prismen, die nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzp. 216° besitzen. — Das **Natronsalz** ist charakteristisch

[1]) F. Flury, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 221 [1911].
[2]) A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1316 [1912].
[3]) A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2421 [1912].

durch seine Schwerlöslichkeit und sternförmig-nadelige Struktur. — Bei der Destillation im Vakuum bei hoher Temperatur entsteht unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd die **Säure $C_{23}H_{36}O_3$**

$$C_5H_{11} \cdot C_{16}H_{24} \cdot COOH$$ [1]
$$\diagdown\diagup$$
$$CO$$

Die Säure $C_{24}H_{38}O_6$ zerfällt beim Erwärmen mit Chromsäure in **Aceton** und in die **Tetracarbonsäure $C_{21}H_{30}O_8$**:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{16}H_{24}(COOH)_3 + 4\,O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_{16}H_{24} \\ | \\ (COOH)_3 \end{array} + H_2O$$ [2]

Säure $C_{23}H_{36}O_3$.

$$C_5H_{11} \cdot C_{16}H_{24} \cdot COOH$$
$$\diagdown\diagup$$
$$CO$$

Bildung s. unter Säure $C_{24}H_{38}O_6$. — Lange Prismen (aus Essigsäure), die bei 170° schmelzen. Das **Semicarbazon** $C_{24}H_{39}O_3N_3$ krystallisiert in glänzenden Blättchen, die bei 226° unter Zersetzung schmelzen[1].

Säure $C_{21}H_{30}O_8$ (bzw. $C_{21}H_{32}O_8$).

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_{15}H_{21} \\ | \quad (COOH)_3 \\ CH_3 \end{array}$$

Bildung s. unter Säure $C_{24}H_{38}O_6$. — Krystallisiert in derben Spießen, die bei 185° schmelzen. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure **Essigsäure** (Rückschlüsse auf die Konstitution des **Cholesterins** s. dort)[3].

Einwirkungsprodukt von Cholesterin und Wasserstoffsuperoxyd.

Säure $C_{26}H_{46}O_5$.

Mol.-Gewicht: 438,35.
Zusammensetzung: 71,20% C, 10,50% H.

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_{16}H_{24} \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$
$$\diagup\diagdown$$
$$\begin{array}{ll} CH_2 & CH_2OH \\ | & \\ COOH & \end{array}$$

Bildung: Durch Oxydation von Cholesterin mit Perhydrol (Merck) und konz. Schwefelsäure.

Weißes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 112° (Zersetzung). $[\alpha]_D = +17°\,39'$ (in Äther). Die Säure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig und Chloroform.

Gibt die Salkowskische Farbenreaktion nicht mehr und addiert kein Brom. Bildet zerfließliche Alkalisalze, die Barium-. Kupfer- und Bleisalze sind amorph. Das **Ammonsalz** $C_{26}H_{45}O_5 \cdot NH_4$ ist ein amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt 150°. — Das **Silbersalz** $C_{26}H_{45}O_5Ag$ bildet ein rötliches Pulver. — Der **Methylester** $C_{27}H_{48}O_5$ ist amorph, schmilzt bei 70° und ist in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin löslich[4].

---

[1] A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1316 [1912].
[2] A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2421 [1912].
[3] A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2423 [1912].
[4] S. Minovici u. E. Vlahutza, Buletinul de Chimie, Bukarest **14**, 99 [1912].

Chlorderivate des Cholesterins:

Derivat $C_{42}H_{72}Cl_2O_3$ (bzw. $C_{40}H_{74}Cl_2O_3$).

Zusammensetzung: 72,51% C, 10,36% H, 10,21% Cl.

Bildung: Bei der Behandlung eines alkoholischen Krystallbreies von Cholesterin mit einem Chlorstrom. Daneben entsteht ein zweites Chlorderivat: $C_{56}H_{104}O_5Cl_2$ (s. unten). Der Entstehung soll folgender hypothetischer Vorgang zugrunde liegen:

```
   CH3       C16H26                             CH3        C16H26
  /          / \                               /           / \
2 CH—CH2—CH   CH—CH=CH2                       CH—CH2—CH    CH—CH=CH2
  \          |    |                   →        \           |    |
   CH3      CH2  CH2                  H2O       CH3       CH2  CH2
              \  /                                           \  /
              CHOH                                            CH
        2 Mol. Cholesterin                                     >O                →
                                                              CH
                                                             /  \
                                                CH3        CH2  CH2
                                               /           |     |
                                              CH—CH2—CH    CH—CH=CH2
                                               \            \  /
                                                CH3         C16H26
                                                        Cholesterinäther

             C16H26
             /   \
      OH · CH     CH · Cl
→           |      |
           CH2    CH2
             \   /
              CH
               >O      + 2(CH3)2CH · CH2Cl + 2  CH2 1)
              CH                                ||
             /  \                               CHCl
           CH2   CH2
            |     |
      OH · CH     CH · Cl
             \   /
             C16H26
```

Das Chlorderivat bildet verfilzte Nädelchen und schmilzt in krystallwasserfreiem Zustande bei 130°. Es ist gegenüber Dehalogenisierungsmitteln, Reduktions- und Oxydationsmitteln sehr widerstandsfähig.

Derivat $C_{56}H_{104}O_5Cl_2$.

Zusammensetzung: 72,49% C, 11,21% H, 7,65% Cl.

Bildung: s. bei Derivat $C_{42}H_{72}Cl_2O_3$. Farblose Krystallaggregate Prismen vom Schmelzp. 195°.

Derivat $C_{26}H_{47}ClO$.

Zusammensetzung: 75,82% C, 11,66% H, 8,62% Cl.

Bildung: Durch Behandlung von Cholesterin mit konz. Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol Merck).

Krystallnädelchen vom Schmelzp. 123° (krystallwasserhaltig)[1].

Isocholesterin (Bd. III, S. 296).

$C_{26}H_{45}OH$ bzw. $C_{27}H_{47}OH$.

Isocholesterin wurde aus Wollfett[2]) isoliert. Feine Nadeln vom Schmelzp. 140—141°. $[\alpha]_D^{17°} = +59,1°$ (Chloroform). Bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz bildet sich ein Produkt vom Schmelzp. 141°. $[\alpha]_D^{15°} = +59,17°$.

Der Formylester schmilzt bei 108—110° und besitzt $[\alpha]_D^{17°} = +46,47°$.

---

1) S. Minovici u. B. Hausknecht, Biochem. Zeitschr. **38**, 46 [1912].

2) Moreschi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **19**, II, 53 [1910].

Koprosterin (Bd. III, S. 297).

$C_{27}H_{48}O$.

Obige Formel fand durch erneute Analysen ihre Bestätigung[1]). Der Schmelzp. liegt bei 112—116° (korr.) (aus 90 proz. Alkohol, dann aus Aceton umkrystallisiert).

$[\alpha]_D^{20°} = +24,35°$ (Alkohol)[1]).

Derivate: Koprosterylbromacetat $C_{29}H_{47}O_2Br$. Der Schmelzp. ist unscharf und beträgt 115—123° [1]).

Die Sterine der niederen Tiere (Bd. III, S. 300).

Bombycesterin (Bd. III, S. 300).

Bombycesterin wurde aus Larven der Seidenraupe isoliert. (Schmelzp. 148°. Bei der Acetylierung des „Rohcholesterins" entstehen 2 Acetate; Schmelzp. 113—114° und 129°. Letzteres gibt bei der Verseifung das Bombycesterin vom Schmelzp. 148°. Ersteres liefert Cholesterin.)

Derivate: Dehydrobombycesterin entsteht bei der Reduktion des Bombycesterins mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz. Schmelzp. 134°. $[\alpha]_D^{19°} = +19,11°$. Das Acetat schmilzt bei 128° und besitzt $[\alpha]_D^{17°} = +13,45°$ [2]).

Phytosterine (Bd. III, S. 302).

Zusammenstellung der aus verschiedenen Pflanzen isolierten Phytosterine (Sitosterine, Phytosteroline, Verosterin).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$. Aus dem Rhizom von **Gelsemium sempervirens** isoliert. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol + Essigester), die mit 1 Mol. Wasser krystallisieren und bei 136° schmelzen. — $[\alpha]_D = -40,4°$ (in Chloroform)[3]).

Phytosterin aus Prunus emarginata (?) wurde aus der Rinde dieser Prunusart dargestellt. Es besitzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Aceton den Schmelzp. 137° und bildet eine **Acetylverbindung** $C_{27}H_{45}O \cdot COCH_3$, die aus Aceton in dünnen Platten vom Schmelzp. 121° krystallisiert[4]).

Phytosterin aus **Huflattichblüten** (Tussilago farfara L.) $C_{28}H_{48}O$. Gemisch aus zwei isomorphen Verbindungen. — Hexagonale Krystalle oder rhombische Blättchen (aus Aceton, Petroläther, Alkohol, Methylalkohol). Aus Alkohol krystallisiert es mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmilzt ursprünglich bei 127—129°, nach längerer Aufbewahrung bedeutend tiefer. $[\alpha]_D = -38° 6'$ in Chloroform). — Die **Acetylverbindung** $C_{28}H_{47}O \cdot COCH_3$ bildet große, bei 117—119° schmelzende Blättchen von $[\alpha]_D = -37° 7'$ (Chloroform)[5]).

Ein **Phytosterin** wurde aus Böden isoliert und soll daselbst an eine höhere Fettsäure gebunden vorkommen[6]).

Ein **Phytosterin** wurde aus dem Rhizom von Iris versicolor L. dargestellt (α-Phytosterin). Es bildet aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 148° (nach dem Trocknen bei 100°) und besitzt $[\alpha]_D = -35,6°$ (Chloroform)[7]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ aus **Withania somnifera.** Blättchen vom Schmelzp. 135—135° (aus Essigester)[8]).

Phytosterin aus **Sojabohnen.** Der durch Ausfrieren aus Petroläther gewonnene feste Anteil des Unverseifbaren im Sojabohnenöl (55%) besteht zu 2,4% aus **Stigmasterin** (s. dort) und zu ca. 97% aus einem **Phytosterin** mit einer Doppelbindung vom Schmelzp. 139°: $C_{27}H_{44}O$ bzw. $C_{27}H_{46}O$. (Das entsprechende **Phytosterinacetatdibromid** $C_{29}H_{46}O_2Br_2$ bzw. $C_{29}H_{48}O_2Br_2$ ist weiß, amorph und schmilzt bei 125°, besitzt $[\alpha]_D^{15} = -22,83°$ in Alkohol + Äther).

[1]) H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 232 [1911].
[2]) Menozzi u. Moreschi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **19**, I, 126 [1910].
[3]) Ch. W. Moore, Journ. Chem. Soc. **97**, 2223 [1910].
[4]) H. Finnemore, Pharmaceutical Journ. [4] **31**, 604 [1910].
[5]) T. Klobb, Annales de Chim. et de Phys. [8] **22**, 5 [1911].
[6]) O. Schreiner u. C. Shorey, Journ. of Biol. Chem. **9**, 9 [1911].
[7]) Power u. Salway, Amer. Journ. of Pharm. **83**, 1 [1911].
[8]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **99**, 490 [1911].

Phytosterine mit der gleichen Elementaranalyse kommen auch im flüssigen Anteil des Unverseifbaren (45%) vor[1]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$. In den Früchten von **Ecballium elaterium.** Farblose Blättchen vom Schmelzp. 148°. — $[\alpha]_D = + 3,2°$ (in Chloroform). Das **Acetylderivat** bildet Nadeln vom Schmelzp. 155—157° [2]).

Phytosterin $C_{20}H_{34}O$. Aus **Rumex Ecklonianus,** Meisner (N. O. Polygonaceae). Farblose Tafeln vom Schmelzp. 134° [3]) (identisch mit dem Alkohol **Rhamnol** aus Ko-sam-Früchten und Rhamus purshiana)[4]).

Phytosterin $C_{20}H_{34}O$. Aus den Früchten von **Citrullus colocynthis** Schrader. Farblose Tafeln vom Schmelzp. 158—160°. $[\alpha]_D = + 8,1°$ (in Chloroform). — Das Acetylderivat bildet Blättchen vom Schmelzp. 167—170° [5]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$. Aus **Trifolium incarnatum,** Linné. Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136°. — $[\alpha]_D = — 41,7°$ (in Chloroform). Das **Acetylderivat** schmilzt bei 124—125° und besitzt $[\alpha]_D = —43,9°$ [6]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$. Aus den Wurzeln von **Bryonia dioica,** Linné. Flächen vom Schmelzp. 137°. Optisch inaktiv. Das **Acetylderivat** schmilzt bei 155—157° [7]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$. Aus den Knollen des **Buphane disticha** Herb. Lange Nadeln mit 1 Mol. Wasser vom Schmelzp. 132° [8]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$. Aus den Wurzeln von **Convolvulus Scammonia** Linné. Blättchen mit 1 Mol. Wasser vom Schmelzp. 135—136°. — $[\alpha]_D = — 30,1°$. Das Acetylderivat bildet Nadeln vom Schmelzp. 122—123° [9]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ bzw. **$C_{26}H_{44}O$.** Aus **Nußöl.** Monokline Krystalle (aus Alkohol + Äther), die mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisieren und bei 138° schmelzen. — $[\alpha]_D^{14°} = —33,76°$. — Der **Formylester** bildet langgestreckte Spieße, die um 106° herum schmelzen. $[\alpha]_D^{20} = —45°$. — Das **Acetat** bildet Prismen. Schmelzp. 121°. $[\alpha]_D^{17°} = —40,48°$. — Das **Benzoat** schmilzt bei 150°. $[\alpha]_D^{17°} = — 14,27°$. — **Salicylat:** Schmelzp. 155°. $[\alpha]_D^{15°} = — 50,82°$. — Das **Dibromacetat** $C_{29}H_{48}O_2Br_2$ schmilzt bei 118°. — Das **Dihydroderivat** des Phytosterins schmilzt bei 136—137°. $[\alpha]_D^{20°} = +22,97°$, sein **Acetat** besitzt den Schmelzp. 134—135°. $[\alpha]_D^{19°} = + 14,27°$ [10]).

Ein **Phytosterin** wurde aus **Traubenkernen**[11]) isoliert. Schmelzp. 132—133°. $[\alpha]_D^{15°} = — 32,8°$. Das **Acetat** bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 120—121°.

Phytosterin aus Blüten von **Matricaria chamomilla.**[12]) Hexagonale oder rhombische Tafeln, die zwischen 120° und 131° schmelzen. Offenbar uneinheitlich. $[\alpha]_D = — 29° 3'$ (in Chloroform).

Phytosterin aus **Tilia europaea.**[12]) Hexagonale Blättchen vom Schmelzp. 126°. $[\alpha]_D = — 29° 7'$ (Chloroform). Das **Benzoat** schmilzt bei 140°, das **Acetat** bei 118—119° und hat $[\alpha]_D = — 39° 7'$. Das Acetat liefert ein Dibromid vom Schmelzp. 115—120°.

Phytosterin aus **Linaria vulgaris.**[12]) Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 133—138°. Das **Benzoat** schmilzt bei 142°. $[\alpha]_D = — 14° 55'$ (in Chloroform). Das **Acetat** $C_{26}H_{43}O \cdot C_2H_3O$ bildet hexagonale Blättchen oder Prismen vom Schmelzp. 117—130°. $[\alpha]_D = —38° 61'$ (Chloroform).

Phytosterin $C_{17}H_{28}O$, $C_{18}H_{30}O$ oder **$C_{20}H_{35}O$ (Verbasterol).**[12]). Aus **Verbascum Thapsus** isoliert. Hexagonale Blättchen, die bei 142—144° schmelzen. $[\alpha]_D = — 3° 3'$ (Chloroform). — Das **Acetat** bildet gleichfalls hexagonale Blättchen, die bei 169—171° (in Alkohol schwerer löslich) und bei 108—110° (in Alkohol leichter löslich) schmelzen.

---

[1]) H. Matthes u. A. Dahle, Archiv. d. Pharmazie **249**, 436 [1911]. Vgl. S. Keimatsu, Chem.-Ztg. **35**, 839 [1911].

[2]) Power u. Moore, Journ. of the Chem. Soc. **95**, 1985 [1909].

[3]) Tutin u. Clewer, Journ. of the Chem. Soc. **97**, 1 [1910].

[4]) Power u. Moore, Journ. of the Chem. Soc. **97**, 99 [1910].

[5]) Power u. Lees, Year Book of Pharmacy **1903**, 503. — Jowett, Proc. Amer. Pharm. Assoc. **1904**, 299.

[6]) H. Rogerson, Journ. of the Chem. Soc. **97**, 1004 (1910).

[7]) Power u. Moore, Journ. of the Chem. Soc. **99**, 937 [1911].

[8]) Tutin, Journ. of the Chem. Soc. **99**, 1240 [1911].

[9]) Power u. Rogerson, Journ. of the Chem. Soc. **101**, 398 [1912].

[10]) Menozzi u. Moreschi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **19**, I, 187 [1910].

[11]) G. Paris, Chem. Centralbl. **1912**, I, 40.

[12]) T. Klobb, Annales de Chim. et de Phys. [8] **24**, 410 [1911].

Phytosterin (vielleicht Sitosterin?) vom Schmelzp. 135° aus **Oenanthe crocata,** L.[1]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ aus den Wurzeln von **Ipomea orizabensis.**[2]) Blättchen mit 1 Mol. Wasser, die bei 135—136° schmelzen. $[\alpha]_D = -33,6°$. (Vielleicht Verosterin?)

Phytosterin vom Schmelzp. 133° aus **Anona muricata.**[3])

Phytosterin $C_{27}H_{46}O_2$ **(Dipterocarpol)** aus dem Balsam von **Dipterocarpus trinervis** Blume[4]). Schmelzp. 134—135°. $[\alpha]_D = +64,6°$ (Chloroform): Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat soll sich das Anhydrid $C_{27}H_{44}O$ bilden, das bei 69—70° schmilzt. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht **Dipterocarpon** $C_{27}H_{44}O_3$, Schmelzp. 183—184°, das ein Oxim $C_{27}H_{45}O_3N$ bildet.

Betulin $C_{24}H_{30}(OH)_2$. Schmelzp. 252°. $[\alpha]_D = +15,68°$ (Chloroform). Krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Wasser. Das **Diacetat** besitzt $[\alpha]_D = +14,26°$ (in Benzol). Betulin gibt die Farbenreaktionen des Cholesterins. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure ein **Keton** der Formel $C_{24}H_{38}O_2$, Schmelzp. 177°, dessen **Phenylhydrazon** $C_{24}H_{28}ON \cdot NH \cdot C_6H_5$ bei 130° schmilzt. — Das **Benzoat** des Betulins schmilzt bei 145—147°[5]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ vom Schmelzp. 130—133° aus der Rinde von **Erythrophlöum Guineense**[6]).

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ aus den unterirdischen Teilen von **Caulophyllum thalictroides.** Blättchen vom Schmelzp. 153°[7]).

Phytosterine aus **Euphorbia pilulifera**[8]). Nadeln vom Schmelzp. 132—133°.

Zwei **Phytosterine** konnten aus Gallen isoliert werden, die durch **Exobasidium Vaccinii** auf **Alpenrosenblättern** erzeugt wurden[9]). Das eine derselben krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 129—130°. $[\alpha]_D = -29,4°$. Das zweite, das in geringer Menge vorhanden ist, soll sich aus wässeriger Seifenlösung flockig abscheiden und Krystalle vom Schmelzp. 280° (unter Zersetzung) bilden.

Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ aus den Wurzeln von **Phaseolus multiflorus** Lam. var. β-coccineus[10]). Farblose Tafeln vom Schmelzp. 130°.

Phytosterine von der Zusammensetzung des **Sitosterins** $C_{27}H_{46}O$ wurden isoliert:

Aus **Trifolium pratense** L.[11]); Farblose Blättchen. Schmelzp. 135—136°. $[\alpha]_D = -34,4°$ (Chloroform). Bildet ein Acetylderivat vom Schmelzp. 126°.

Aus den Früchten von **Casimiroa edulis**[12]). Nadeln vom Schmelzp. 134—135°. $[\alpha]_D = -32,1°$. Das **Acetylderivat** bildet Nadeln vom Schmelzp. 126—127°.

Cluytiasterin $C_{27}H_{44}O$ aus **Cluytia similis,** Muell. Arg. Blättchen mit 1 Mol. Wasser. Schmelzp. 159°. $[\alpha]_D = -52,6°$ (Chloroform). — Das Acetylderivat schmilzt bei 139°[13]).

Phytosteringlucoside (Phytosteroline). Zahlreiche cholesterinähnliche Stoffe sind als **Glucoside** des **Sitosterins** erkannt worden. Vor allem ist als Sitosteringlucosid anzusprechen das **Ipuranol** $C_{33}H_{56}O_6$, das zuerst aus **Ipomoea purpurea** isoliert wurde, ferner aus zahlreichen anderen Pflanzen[14]).

Analog sind als Glucoside des Phytosterins nachgewiesen; Citrullol[15]), Bryonol[16]), Cluytianol[17]) und vielleicht gehören in diese Gruppe noch viele andere Stoffe[18]).

---

[1]) F. Tutin, Pharmaceutical Journ. [4] **33**, 296 [1911].
[2]) Power u. Rogerson, Journ. of the Chem. Soc. **101**, 1 [1912].
[3]) Callan u. Tutin, Pharmaceutical Journ. [4] **33**, 743 [1911].
[4]) L. van Itallie, Chem. Centralbl. **1912**, I, 1666.
[5]) J. Traubenberg, Chem. Centralbl. **1912**, I, 1815.
[6]) Power u. Salway, Amer. Journ. of Pharmacy **84**, 337 [1912].
[7]) Power u. Salway, Journ. of the Chem. Soc. **103**, 191 [1913].
[8]) Power u. Browning, Pharmaceutical Journ. [4] **36**, 506 [1913].
[9]) J. Zellner, Monatshefte f. Chemie **34**, 311 [1913].
[10]) Power u. Salway, Pharmaceutical Journ. [4] **36**, 550 [1913].
[11]) Power u. Salway, Journ. of the Chem. Soc. **97**, 231 [1910].
[12]) Power u. Callan, Journ. Chem. Soc. **99**, 1993 [1911]; Amer. Journ. Parm. **80**, 264 [1908].
[13]) Tutin u. Clewer, Journ. of the Chem. Soc. **101**, 2221 [1912]. — Power u. Browning jun., Journ. of the Chem. Soc. **101**, 2411 [1912].
[14]) Power u. Rogerson, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 264 [1908]; Journ. of the Chem. Soc. **101**, 1, 398 [1912]. — Power u. Tutin, Journ. of the Chem. Soc. **93**, 904 [1908]. — F. Tutin, Journ. of the Chem. Soc. **99**, 1240 [1911]. — Power u. Callan, Journ. of the Chem. Soc. **99**, 1993 [1911]. — Power u. Salway, Amer. Journ. of Pharmacy **84**, 337 [1912].
[15]) Power u. Moore, Journ. of the Chem. Soc. **97**, 99 [1910].
[16]) Power u. Moore, Journ. of the Chem. Soc. **99**, 937 [1911].
[17]) Tutin u. Clewer, Journ. of the Chem. Soc. **101**, 2221 [1912].
[18]) Power u. Salway, Journ. of the Chem. Soc. **103**, 399 [1913].

Phytosteroline kommen außerdem in **Euphorbia pilulifera**[1]) und wahrscheinlich auch in **Phaseolus multiflorus** Lam. var. β-coccineus vor[2]). — Die aus den obengenannten **Glucosiden** durch Spaltung gewonnenen **Phytosterine** besitzen folgende Eigenschaften;

Aus Ipuranol: Sitosterin $C_{27}H_{46}O$. Blättchen. Schmelzp. 136°. $[\alpha]_D = -35,2°$ (Chloroform).

Aus Citrullol: Phytosterin, bildet Nadeln. Schmelzp. 145—149°.

Aus Bryonol: Phytosterin, bildet Blättchen vom Schmelzp. 90—100° oder Nadeln vom Schmelzp. 105°.

Aus Cluytinaol; Phytosterin, bildet Blättchen vom Schmelzp. 136°.

Verosterin $C_{27}H_{46}O$. Ein Phytosterin, das einen Bestandteil des Rhizoms von **Veronica virginica** (Leptandra virginea) bildet, krystallisiert in Nadeln (1 Mol. Krystallwasser), schmilzt bei 135—136° und besitzt $[\alpha]_D = -33,0°$ (Chloroform). Das **Acetat** schmilzt bei 119—120°[3]). — Verosterin wurde fernerhin aus dem **Rhabarber** isoliert[4]).

Stigmasterin (Bd. III, S. 306).

$C_{30}H_{48}O$ oder $C_{30}H_{50}O$.

Vorkommen: In Sojabohnen. Der unverseifbare Anteil des Sojabohnenöles (0,7%) läßt sich durch einen Ausfrierungsprozeß aus Petroläther in einen festen (55%) und in einen flüssigen Anteil zerlegen. Der feste Anteil enthält zu ca. 2,4% Stigmasterin.

Der Schmelzpunkt des so isolierten Produktes beträgt 169°; $[\alpha]_D^{15} = -45,45°$ (Chloroform)[5]).

Rhamnosterin.[6])

$C_{13}H_{28}O_2$.

Vorkommen: In der Rinde von Rhamus cathartica.

Darstellung: Aus obigen Rinden durch Ausziehen mittels siedendem 90proz. Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet mikroskopische Stäbchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 83—85°.

Anthesterin.[7])

$C_{31}H_{52}O + 3\,H_2O$.

Vorkommen: In der Anthenis nobilis.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Verliert das Krystallwasser bei 100°. Der Schmelzp. beträgt 195°. $[\alpha]_D$ der wasserhaltigen Verbindung: $+69°\,3'$; $[\alpha]_D$ des wasserfreien Anthesterins: $+75°\,4'$ (Chloroform). — Anthesterin wird von Essigsäureanhydrid in 3 Isomere zerlegt.

Derivate: Das durch Behandlung von Anthesterin mit Essigsäureanhydrid erhaltene Gemisch der Acetate von den 3 Isomeren läßt sich mit Alkohol oder Aceton in folgende 3 Verbindungen fraktionieren:

α-Anthesterinacetat $C_{31}H_{51}O \cdot C_2H_3O$. Hexagonale Blättchen (aus Aceton, Äther oder Petroläther), die bei 240—245° schmelzen und in Alkohol sehr wenig löslich sind. $[\alpha]_D = +91°\,2'$ (in Chloroform). $[\alpha]_D = +89°\,2'$ (in Tetrachlorkohlenstoff). Liefert bei der Verseifung **α-Anthesterin** (Schmelzp. ca. 220°, $[\alpha]_D = +89°$ in Chloroform). — Das Acetat liefert bei der Bromierung 2 Derivate der Zusammensetzung $C_{31}H_{50}OBr(C_2H_3O)$ vom Schmelzp. 180°. (Die spezifischen Drehungen betragen $+133°$ bzw. $+58°\,8'$.)

β-Anthesterinacetat (isomer mit dem vorigen). Schmilzt bei 225—230°. — $[\alpha]_D = +73°\,9'$. — Liefert bei der Verseifung **β-Anthesterin.** Gibt mit Brom ein Dibromadditionsprodukt der Formel $C_{31}H_{51}OBr_2(C_2H_3O)$ vom Schmelzp. 170—175° (aus Äther).

---

1) Power u. Browning, Pharmaceutical Journ. [4] **36**, 506 [1913].
2) Power u. Salway, Pharmaceutical Journ. [4] **36**, 550 [1913].
3) Power u. Rogerson, Journ. of the Chem. Soc. **97**, 1944 [1910].
4) Tutin u. Clewer, Journ. of the Chem. Soc. **99**, 937 [1911].
5) H. Matthes u. A. Dahle, Archiv d. Pharmazie **249**, 436 [1911]; vgl. S. Keimatsû, Chem.-Ztg. **1911**, 839.
6) A. Tschirch u. H. Bromberger, Archiv d. Pharmazie **249**, 218 [1911].
7) T. Klobb, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 327 [1911]; Annales de Chim. et de Phys. [8] **24**, 134 [1911].

Die **dritte Acetatfraktion** schmilzt bei 185—195° und besitzt $[\alpha]_D = +71° 7'$ (in Chloroform). Undeutliche Krystalle. — Liefert bei der Verseifung Nadeln, die bei 158—160° und bei 185—190° schmelzen. Mit Brom entsteht ein Gemisch des obigen Bromderivates $C_{31}H_{50}OBr(C_2H_3O)$ mit dem Dibromderivat $C_{31}H_{51}OBr_2(C_2H_3O)$.

Sterine der Pilze (Bd. III, S. 308).

Sterine der Exgosterinreihe kommen im Schwefelkopf (Hypholoma fasciculare und wahrscheinlich auch im Fliegenpilz (Amanita muscaria) vor[1]).

Körper $C_{26}H_{40}O$. Derselbe wurde aus dem unverseifbaren Extrakt des Fliegenpilzes isoliert und zwar gemeinsam mit einem Körper aus der Gruppe der Cerebroside, von dem er sich durch Umkrystallisieren aus 90proz. Alkohol trennen läßt. Den schwerer löslichen Anteil bildet der Körper $C_{24}H_{40}O$. Die Identität mit dem Tanretschen Ergosterin ist fraglich. — Blättchen oder Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser (aus Alkohol oder wasserhaltigem Essigester). Der Schmelzp. liegt bei 159°. Die reine Substanz ist in warmem Benzol, Toluol, Essigester, Äther, Aceton, Petroläther und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in heißem Alkohol. — $[\alpha]_D = -89{,}2°$ [2]). Ein Gemisch exgosterinartiger Körper wurde aus Polyporus betulinus Fr. erhalten[3]).

Ergosterin und **Fungisterin** kommen bei einer großen Anzahl von Pilzen nebeneinander vor[4]).

---

1) J. Zellner, Monatshefte f. Chemie **32**, 133, 1057 [1911].
2) J. Zellner, Monatshefte f. Chemie **32**, 133 [1911].
3) J. Zellner, Monatshefte f. Chemie, **34** 321 [1913.]
4) A. Goris u. M. Mascré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 1082 [1911].

Die Gallensäuren.

Von

A. Fodor-Halle a. S.

Vorkommen: Menschliche Gallen ergeben einen durchschnittlichen Gehalt an gallensauren Salzen (gleiche Teile glykô- und taurocholsaures Natron angenommen) von 3,68 bis 4,67% [1]).

Darstellung: 2,5 l Ochsengalle werden 30 Stunden mit 170 g Natronlauge in 300 ccm Wasser gekocht, dann mit dem doppelten Wasservolumen verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedenen Säuren, die zuerst ölig, dann pastenartig sind, werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und in verdünntem Ammoniak zu einer 5 proz. Lösung aufgelöst. Die Lösung wird mit Tierkohle entfärbt und angesäuert. Die neue Ausfällung wird aus heißem Aceton umkrystallisiert. (Ausbeute: 87,5 g Gallensäurengemisch). Die Trennung der Cholsäure von der Cholein- und Desoxycholsäure beruht auf der leichten Löslichkeit des cholsauren Magnesiums und auf der schwereren der beiden anderen Magnesiumsalze in Wasser. Das Säuregemisch wird in alkoholischer Suspension mit Normalnatronlauge neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und die Natronsalze zu 1% in Wasser aufgelöst. Die filtrierte Lösung wird mit $^1/_{10}$ ihres Volumens 20 proz. Magnesiumchloridlösung versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich ein dicker krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Erkalten abfiltriert wird. Derselbe besteht aus cholein- und desoxycholsaurem Magnesium, nebst einer Beimengung von ca. $^1/_5$ der vorhandenen Cholsäure. Das Filtrat enthält die Hauptmenge des cholsauren Magnesiums. Es wird auf $^1/_5$ konzentriert (Hauptfiltrat).

Trennung der Cholein- und Desoxycholsäure: Das Gemisch der Magnesiumsalze wird mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen Säuren in ihre Natronsalze übergeführt und deren 2 proz. Lösung mit $^1/_5$ des Volumens 20 proz. Bariumchloridlösung zur Fällung gebracht. Das Bariumsalz der Choleinsäure scheidet sich ab, indes die Natronsalze der Desoxycholsäure und Cholsäure in Lösung bleiben. (Der Niederschlag ist deshalb auszuwaschen!) Die letzteren Salze werden wieder in die freien Säuren verwandelt und diese abermals über die Natronsalze in Magnesiumsalze übergeführt. Auf diese Weise trennt man das lösliche cholsaure Magnesium vom unlöslichen Salz der Desoxycholsäure. Die konz. Lösung des ersteren wird mit dem Hauptfiltrat des cholsauren Magnesiums vereinigt.

Reinigung der rohen Cholsäure: Sie wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Da sich hierbei ein Teil verestert, verseift man die Mutterlauge mit Ätzkali, dampft den Alkohol ab, säuert an, führt die freien Säuren in Natronsalze über, versetzt diese in 2 proz. Lösung mit 20 proz. Bariumchlorid, filtriert von einer geringen Menge Bariumcholeat und -desoxycholeat ab, fällt das Filtrat und krystallisiert die Fällung wieder aus Alkohol um, usw. Schmelzp. der reinen Cholsäure 197°.

Reinigung der rohen Choleinäure: Das Bariumsalz wird mit Salzsäure zersetzt und die Säure aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert.

Reinigung der Desoxycholsäure: Das aus dem Bariumsalz in Feinheit gesetzte und aus Aceton umkrystallisierte Produkt vom Schmelzp. 140° enthält noch Cholsäure. Die Trennung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

10 l Galle geben 225 g Cholsäure, 75 g Choleinsäure, 40 g Desoxycholsäure [2]).

Weiteres s. bei den einzelnen Gallensäuren.

---

[1]) E. v. Czyhlarz, A. Fuchs u. O. v. Fürth, Biochem. Zeitschr. **49**, 120 [1913].

[2]) L. B. Schryver, Journ. of Physiol. **44**, 265 [1912].

Physiologische Eigenschaften: Die Natronsalze der Choleinsäure, Glykocholsäure und der Taurocholsäure bewirken Gefäßverengung. Sensible Froschpräparate zeigen noch in Verdünnungen von 1 : 1 Million 5 Minuten langes starkes Sinken der Tropfenzahl[1]. Hier sei weiterhin erwähnt, daß die sauren Oxydationsprodukte des Cholesterins, die Säuren $C_{27}H_{44}O_4$, $C_{27}H_{40}O_5$ und $C_{27}H_{40}O_8$, stark giftige Substanzen vorstellen (s. dort) und nach Flury[2] ihrer physiologischen Wirkung entsprechend in die pharmakologische Gruppe der Gallensäuren einzureihen sind. Der gleiche Autor spricht diese durch Oxydation des Cholesterins darstellbaren Säuren als wahrscheinliche Zwischenprodukte bei der Oxydation des Cholesterins zu Gallensäuren im Organismus an, denen daselbst physiologische Aufgaben (Erhaltung des Muskeltons, Regulierung der Herztätigkeit usw.) zufallen dürften[2]. — Lösungen von glyko- und taurocholsaurem Natrium (5 proz., 1 : 1) bewirken sofortige Auflösung der Naganatrypanosomen im Mäuseblut[3].

Nomenklatur: Eine Änderung der Nomenklatur der Cholsäurederivate bringen Wieland und Weil[4] zum Vorschlag. Sie betrachten die gesättigte Säure $C_{24}H_{40}O_2$ (Cholancarbonsäure) als Stammsäure und bezeichnen den dazugehörigen Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{40}$ als **Cholan.**

$C_{23}H_{40}$ **Cholan.**
$C_{23}H_{40} \cdot COOH$ **Cholancarbonsäure** (s. dort).
$C_{24}H_{40}O_5$ Cholsäure oder **Trioxycholancarbonsäure** (s. dort).
$C_{24}H_{34}O_2$ **Cholatriencarbonsäure** (s. dort).
$C_{24}H_{36}O_2$ **Choladiencarbonsäure** (s. dort).

Die Beziehung der genannten Verbindungen zueinander drücken die folgenden Umwandlungsmöglichkeiten aus:

$$\text{Cholsäure} \xrightarrow{-H_2O} \text{Cholatriencarbonsäure} \xrightarrow{+2H} \text{Choladiencarbonsäure}$$
$$\xrightarrow{+H} \text{Cholancarbonsäure.}$$

Paraglykocholsäure (Bd. III, S. 312).

$C_{26}H_{43}O_6N$.

Die aus Glykocholsäure durch Erhitzen mit Wasser dargestellte Paraglykocholsäure krystallisiert in dünnen Tafeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die krystallwasserfreie Verbindung nimmt an der Luft bloß 1 Mol. Wasser auf. Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Säure 198° (unter Zersetzung). Sintert schon bei 193—194°. Die krystallwasserhaltige Form sintert bei 186° und zersetzt sich bei 198°. Die Parasäure ist demnach nicht identisch mit der krystallwasserfreien Form der Glykocholsäure[5].

Cholsäure, Trioxycholancarbonsäure[6] (Bd. III, S. 315).

$C_{24}H_{40}O_5$.

Darstellung: Die aus Rindergalle dargestellte Rohsäure krystallisiert aus Alkohol sehr schwer. Als brauchbares Lösungsmittel wird Aceton empfohlen. Um jedoch ganz reine Cholsäure zu gewinnen, muß man die aus Aceton erhaltenen Krystalle (ein Gemenge von Cholsäure mit Desoxycholsäure bzw. Choleinsäure) mehrmals aus Alkohol umkrystallisieren, oder man reinigt nach Langheld (Bd. III) über das in Alkohol schwer lösliche Natriumcholat[7].

Nach Wieland und Weil[6]: 5 l frischer Sommergalle werden nach Pregl mit 85 g Ätzkali verseift und sodann Salzsäure hinzugefügt, bis eben Kongopapierreaktion eintritt.

---

[1]) S. Samelson, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 351 [1911].
[2]) F. Flury, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **66**, 237 [1911].
[3]) S. Rosenblat, Archiv f. Anat. u. Physiol. (Waldeger-Engelmann), Physiol. Abteil. **1912**, 188.
[4]) H. Wieland u. F. J. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 287 [1912].
[5]) E. Letsche, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 308 [1911].
[6]) H. Wieland u. F. J. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 290 [1912].
[7]) M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 386 [1910].

Nach dem Absitzen der öligen Rohsäuren werden diese mit Wasser gewaschen und nach möglichst vollkommener Abtrennung des Wassers mit 300 ccm Alkohol aufgenommen. Hierauf wird die Lösung im Scheidetrichter mit 500—600 ccm Äther versetzt und zur Trennung der 2 Schichten über Nacht stehen gelassen. Man läßt jetzt die untere Schicht ab und schüttelt die ätherisch-alkoholische Schicht mehrmals mit etwa 100 ccm Wasser durch, um auf diese Weise jeweils Abscheidung der öligen Rohsäure zu bewirken. Bald gelangt man zu Fraktionen, die beim Stehen über Nacht krystallisieren, und man kann durch erschöpfendes Ausziehen mit Wasser fast den ganzen Rest aus dem Äther krystallisiert herausholen. Einmalige Umkrystallisation der krystallinischen Säure aus Alkohol führt zum Schmelzp. 194—196°. — Bei Wintergalle verfährt man in folgender Weise: 8 l Galle werden mit 200 g Ätznatron 36 Stunden unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit überschüssiger Salzsäure gefällt und der Kuchen nach Abgießen der wässerigen Schicht mit lauem Wasser durchgeknetet und unter 300 ccm Alkohol über Nacht stehen gelassen. Die teilweise krystallisierte Masse wird zerkleinert, abgesaugt, einmal mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Diese Rohsäure löst man in Portionen von 200 g in 1 l verdünntem Ammoniak, filtriert, schüttelt in einer Pulverflasche mit 300—400 ccm Äther durch und säuert unter Kühlung mit Essigsäure an. Nach 15stündigem Stehen erhält man die Gallensäuren farblos und krystallisiert. Weiterhin wird nach Langheld (Bd. III) behandelt.

Der Krystallbrei von Natriumcholat wird nach dem Absaugen mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und nach Pregl und Buchtala [1]) warm mit Essigsäure gefällt. Die krystallisierte Masse wird mit Alkohol angerieben, aufgekocht und nach längerem Stehen abgesaugt.

Physiologische Eigenschaften: Experimentelle Versuche über die Resorbierbarkeit der Cholsäure im Darm s. bei Tappeiner [2]) und bei Jansen [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der trockenen Destillation der Cholsäure findet man im Destillate ölige Produkte, die bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf in den flüchtigen Anteil einen leicht verheizbaren Kohlenwasserstoff abgeben, dem die Formel $C_{12}H_{18}$ bzw. $C_{12}H_{16}$ oder $C_{17}H_{24}$ bzw. $C_{17}H_{22}$ zukommen dürfte. Der Kohlenwasserstoff ist ungesättigter (nicht aliphatischer!) Natur und lagert, in Chloroform gelöst, Ozon unter Bildung eines gemischten Ozonid-Perozonides $C_{17}H_{24}O_7$ an. Die Widerstandsfähigkeit des letzteren deutet auf eine hydroaromatische Verbindung, ferner stimmt die Verbindung analytisch mit dem bei der trockenen Destillation eines Kalischmelzproduktes der **Biliansäure** erhaltenen Kohlenwasserstoffozonid überein [4]).

Nach Wieland und Weil [5]) ist jedoch die als Kohlenwasserstoff angesprochene Substanz eine ungesattigte Säure.

Beim Erhitzen auf 200—250° verliert die Wasser und Cholsäure verwandelt sich in eine dreifach ungesättigte Säure $C_{24}H_{34}O_2$, **Cholatriencarbonsäure** s. dort) [5]). — Bei der Behandlung der Cholsäure mit trocknem Brom in Anwesenheit von wenig Jod erfolgt unter Entbindung von Bromwasserstoff eine heftige Reaktion. Die entstandene Verbindung besitzt die Formel $C_{24}H_{33}O_5Br_7$, hat saure Eigenschaften, krystallisiert jedoch nicht. Auch gelang die Entbromierung dieser Substanz mit Reduktionsmitteln (Zinkstaub + alkoholischer Clorwasserstoff, Natrium + Alkohol, durch Quecksilber aktiviertes Aluminium) nicht [6]). Bei der Einwirkung von Brom auf in überschüssiger verdünnter Lauge gelöste Cholsäure entsteht wahrscheinlich ein Gemenge von Dehydrocholsäure und Bromdehydrocholsäure [6]) [7]).

Derivate: Strontiumsalz $(C_{24}H_{39}O_5)_2Sr \cdot 10\,H_2O$. Krystallisiert in Form farbloser feiner Haarbüschel [8]).

---

[1]) Pregl u. Buchtala, Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 198 [1911].
[2]) Tappeiner, Wiener Sitzungsberichte **77**, 281 [1878].
[3]) Jansen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 342 [1912].
[4]) Fürth u. H. Ishibara, Biochem. Zeitschr. **43**, 323 [1912].
[5]) H. Wieland u. F. J. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 287 [1912].
[6]) Jansen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 326 [1912].
[7]) Lassar-Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 488 [1892].
[8]) D. R. P. 254 530 (Knoll & Co.), [1912].

Cholatriencarbonsäure.

Mol.-Gewicht: 354,26.
Zusammensetzung: 81,29% C, 9,67% H.

$C_{24}H_{34}O_2$.

Bildung: Aus Cholsäure durch Wasserabspaltung bei 200—250° unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Bei 12—14 mm Druck und 300° destilliert die Säure als gelbes Öl über. Daneben sublimiert eine flüchtige Substanz über (Kohlenwasserstoff von Fürth und H. Ishibara? Weiteres s. unter Cholsäure). Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung des harzigen Vorlageinhalts in Eis erstarrt die erstere zu einem Brei[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Cholatriencarbonsäure krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Tafeln (aus Alkohol), die bei 140° erweichen und bei 163—164° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. — $[\alpha]_D^{20} = -19{,}7°$ (in Chloroform).

Die Säure löst sich in Wasser äußerst gering, mäßig in Benzol, beträchtlich in Alkoholen und in Eisessig (1 : 50), leicht in Äther, Aceton und Chloroform. Reagiert gegen Lackmus sauer. Die Salzlösungen schäumen seifenartig. Das Barium- und Silbersalz sind schwer löslich. Gibt keine Myliussche Jodreaktion. Löst sich in konz. Schwefelsäure tiefgelb, beim Stehen der Lösung tritt grüne Fluorescenz auf. — Die Säure ist geschmacklos. Mit Brom tritt anfangs Entfärbung ein, dann aber entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine goldgelbe Färbung. Die Eisessiglösung der Säure entfärbt Permanganat sofort. Löst man die Säure in Essigsäureanhydrid oder besser in Chloroform, fügt in der Kälte einige Tropfen Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure hinzu, so entsteht nach und nach Gelb-, dann Violett-, Blau- und endlich Dunkelgrünfärbung. — Die nach den Entdeckern als 3fach ungesättigt angesprochene Säure gibt bei der partiellen Hydrierung mit Palladium-Wasserstoff **Choladiencarbonsäure** $C_{24}H_{36}O_2$ (s. dort). Die vollständige Hydrierung liefert **Cholancarbonsäure** $C_{24}H_{40}O_2$ (s. dort).

Choladiencarbonsäure.

Mol.-Gewicht: 356,27.
Zusammensetzung: 80,83% C, 10,18% H.

$C_{24}H_{36}O_2$.

Bildung: Durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff unter Überdruck auf die alkoholisch-wässerige Alkalisalzlösung der Cholatriencarbonsäure (s. dort).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Isomorph mit der Cholatriencarbonsäure Schmelzp. 178°. Mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure entsteht zunächst Gelb-, dann tiefe Blutrot- (mit grüner Fluorescenz) und endlich intensive Carmoisinrotfärbung. In Chloroformlösung ist die fluorescierende Phase tief blauviolett. Zeigt sich weniger ungesättigt als die Muttersubstanz[1]).

Cholancarbonsäure.

Mol.-Gewicht: 360,30.
Zusammensetzung: 79,93% C, 11,19% H.

$C_{24}H_{40}O_2$.

Bildung: Bei der Behandlung einer Suspension der Cholatriencarbonsäure in Eisessig mit Palladiumschwarz und Wasserstoff am Schüttelapparat, am raschesten bei 90°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Radial angeordnete Spieße vom Schmelzp. 160°. — $[\alpha]_D^{20} = +20{,}3°$. — Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung, auch nicht in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid[1]).

Choleinsäure (Bd. III, S. 317).

$C_{24}H_{40}O_4$.

Vorkommen: Aus Rindergallensteinen wurde ein Ätherextrakt dargestellt, aus dem eine Säure zur Krystallisation gebracht werden konnte, die gemäß der Analyse und der spezifischen Drehung ($[\alpha]_D = +48{,}72°$) der Choleinsäure entspricht[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Choleinsäure ist absolut geschmacklos[3]).

---

[1]) H. Wieland u. F. J. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 287 [1912].
[2]) H. Fischer u. P. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 95 [1911].
[3]) H. Fischer u. P. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 96 [1911].

Desoxycholsäure (Bd. III. S. 318).

$C_{24}H_{40}O_4$.

Vorkommen: Desoxycholsäure wurde aus Rindergallensteinen isoliert. Offenbar entsteht sie aus der Taurocholsäure durch Fäulnis [1]):

Taurocholsäure → Cholsäure → Desoxycholsäure.

Aus Stühlen wurde eine Säure vom Schmelzp. 145° isoliert, die nach der Analyse und nach der spezifischen Drehung (+55,20°) als Desoxycholsäure angesprochen werden dürfte [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Desoxycholsäure (aus Stuhl) schmeckt ganz schwach bitter (im Gegensatz zur Cholsäure, die intensiv bitter schmeckt) [3]).

Dehydrocholsäure (Bd. III, S. 323).

$C_{24}H_{34}O_5$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Eine Reduktion der Dehydrocholsäure in saurer Lösung läßt sich nicht bewirken; in alkalischer Lösung entsteht Reduktodehydrocholsäure. Mit 4 proz. Natriumamalgam bei 30° (nach Hammarsten) entsteht ebenfalls Reduktodehydrocholsäure, die über ihr Oxim gereinigt werden muß. — $[\alpha]_D$ = ca. +26 bis +27° (in gewöhnlichem Alkohol) [4]).

Derivate: Monobromdehydrocholsäure $C_{24}H_{33}O_5Br$. Sie krystallisiert nach Jansen [5]) aus Essigsäure oder Aceton in Nädelchen vom Zersetzungsp. 180° und enthält je nach dem Umkrystallisationsmittel $^1/_2$ Mol. Essigsäure oder $^1/_3$ Mol. Aceton. Beim Umkrystallisieren dieser Nädelchen entstehen oktaederförmige Krystalle vom Zersetzungsp. ca. 140°, die keine Krystallflüssigkeit enthalten. Erneute Umkrystallisation führt abermals zu den Nädelchen vom Schmelzp. 180°.

Durch Einwirkung von alkalisch reagierenden Flüssigkeiten auf Bromdehydrocholsäure oder auf deren Äthylester wird das Brom quantitativ entfernt. — Reduktion mit Zinkstaub oder Magnesium führt zur Dehydrocholsäure [5]).

Reduktodehydrocholsäure (Bd. III, S. 323).

$C_{24}H_{36}O_5$.

Darstellung: Um die Überführung der Dehydrocholsäure in das Reduktionsprodukt möglichst vollständig zu gestalten, empfiehlt es sich, die Stromeinwirkungsdauer auf 3 Stunden zu steigern [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die aus der Kathodenflüssigkeit durch Salzsäure abgeschiedene amorphe Säure wird nach mehrtägigem Stehen krystallinisch. Krystallisiert aus heißem Wasser in Büscheln von feinen Nadeln. Krystallisiert auch aus verdünntem Alkohol oder mit Wasser verdünntem Aceton in langen Nadeln. Der Schmelzp. liegt bei 190—192° (nicht ganz scharf). — $[\alpha]_D$ = ca. +29° (in gewöhnlichem Alkohol). — Reduktodehydrocholsäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit der bei der Reduktion von Dehydrocholsäure mit 4 proz. Natriumamalgam [Hammersten [6])] erhaltenen Säure ohne typische Pettenkofersche Reaktion [7]). Die weitere Reduktion der Reduktodehydrocholsäure gelang trotz der Anwendung energischer Reduktionsversuche nicht [6]).

---

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 463 [1910].
[2]) H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 233 [1911].
[3]) H. Fischer u. P. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 96 [1911].
[4]) M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 383 [1910].
[5]) Jansen Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 326 [1912].
[6]) Hammarsten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 71 [1881].
[7]) M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 385 [1910].

Biliansäure (Bd. III, S. 324).

$C_{24}H_{34}O_8$.

Aus der einer Kalischmelze bei 220° unterworfenen Biliansäure entsteht nach der Lösung der Schmelze in Wasser, Fällen der Lösung mit Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen des entstandenen Niederschlages ein Produkt, das trocken destilliert, ein zähes Destillat abgibt. Die Lösung des letzteren in Chloroform gibt beim Ozonisieren ein Ozonid der Formel $C_{17}H_{24}O_7$ (Weiteres s. unter Cholsäure)[1].

Dehydrocholon (Bd. III, S. 325).

$C_{24}H_{28}O$ oder $C_{23}H_{28}O$.

Dehydrocholon gibt beim Einleiten von Ozon in seine Chloroformlösung ein Ozonid der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{23}H_{28}O_8$. Das Ozonid dürfte ein gemischtes Ozonid-Perozonid vorstellen[1]):

$$C_{23}H_{28}O + O_3 + O_4 = C_{23}H_{28}O_8 .$$

Ciliansäure (Bd. III, S. 325).

$C_{24}H_{34}O_{10}$ bzw. $C_{24}H_{32}O_{10}$ [nach M. Schenck[2])].

Zusammensetzung: 59,72 bzw. 59,97% C, 7,10 bzw. 6,71% H.

Darstellung: Die aus reiner Cholsäure durch Oxydation gewinnbare Ciliansäure (Bd. III) läßt sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser (anfangs unter Salzsäurezusatz) von etwa beigemengter Cholansäure gut trennen (Schmelzp. des Produktes 241°)[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die durch Umkrystallisieren aus Wasser erhaltene Ciliansäure krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, das sowohl bei 120° als auch im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entweicht[2]). — Die Säure ist hygroskopisch. Nach Versuchen von M. Schenck[2]) ist die Ciliansäure nicht als Abbauprodukt der Cholsäure, sondern lediglich als Oxydationsprodukt der letzteren aufzufassen. Auf Grund von Titrationen der Säure (α-Naphthophtalein als Indikator!) selbst, Methylgruppenbestimmungen im neutralen Ester und endlich Carboxylbestimmungen nach Verseifung des letzteren, darf die Ciliansäure als 4 basische Säure von der Formel $C_{24}H_{34}O_{10}$ bzw. $C_{24}H_{32}O_{10}$ aufgefaßt werden[2]).

Neutraler Methylester (Tetramethylester) $C_{28}H_{42}O_{10}$ bzw. $C_{28}H_{40}O_{10}$. Entsteht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die methylalkoholische Lösung der Ciliansäure. Krystallisiert aus Methylalkohol in feinen Nädelchen. Schmelzp. 127—128°. Nicht hygroskopisch[2]).

Cholansäure (Bd. III, S. 329).

$C_{24}H_{36}O_7 = (C_{20}H_{33})(COOH)_3(CO)$.

Bildung: Die bei der Oxydation von nur aus Aceton umkrystallisierter Cholsäure (s. dort) mittels Kaliumpermanganat [nach Lassar-Cohn[3])] gewinnbare Biliansäure ist stark mit Cholansäure vermengt[4]). Letztere läßt sich aus dem Biliansäurepräparat durch Fraktionierung aus Alkohol rein darstellen[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D$ = ca. + 95° (in Alkohol)[4]).

Derivate: Cholansäureoxim $C_{24}H_{36}O_6(:NOH)$. Schimmernde Blättchen, bisweilen feine Nadeln (aus Aceton + Wasser), die sich bei 160° unscharf, bei 197° vollständig zersetzen. Das Oxim ist gegen Wasser unbeständig[4]).

Cholansäuretriäthylesterphenylhydrazon $C_{24}H_{33}(C_2H_5)_3 \cdot O_6 \cdot N_2HC_6H_5$. Entsteht aus der Esterkomponente und aus Phenylhydrazin in Eisessiglösung am Wasserbade. Strahlige Krystalle[5]).

---

1) Fürth u. H. Ishibara, Biochem. Zeitschr. **43**, 323 [1912].
2) M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 59 [1913].
3) Lassar-Cohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 683 [1899].
4) M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 383 [1910].
5) G. Bulnheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 313 [1898].

Lithocholsäure.

Mol.-Gewicht: 376,30
Zusammensetzung: 76,53% C, 10,71% H.

$C_{24}H_{40}O_3$.

Vorkommen: In Rindergallensteinen[1]). Nach Schryver bloß als pathologisches Produkt[2]).

Darstellung: Pulverisierte Rindergallensteine werden 24 Stunden oder mehr mit Äther ausgezogen und das extrahierte und getrocknete Pulver an der Nutsche mit siedendem Wasser bis zur farblosen Beschaffenheit des Waschwassers ausgewaschen (200 g Gallensteine erfordern ca. 20—30 l Wasser). Es wird jetzt 24 Stunden lang mit stark verdünnter Salzsäure geschüttelt und die Salzsäure durch Waschen entfernt. Das Pulver wird der Ätherextraktion unterworfen. Aus diesem Extrakt krystallisiert in harten Krusten eine Substanz aus, die mit 10 proz. Ammoniak zum großen Teil in Lösung geht. Aus der Lösung scheiden sich nach einigen Stunden schneeweiße, verfilzte Nadeln aus, die aus stark verdünntem Alkohol in Prismen krystallisieren (Schmelzp. 184—186°).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Prismen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 184—186° (korr.). — $[\alpha]_D^{20} = +32,14°$ (in Alkohol). Gibt stark positive Pettenkofersche Reaktion, starke Fluorescenzprobe mit konz. Schwefelsäure, leichte Grünfärbung nach Liebermann - Burchards (Bd. III, S. 270). Die Jodreaktion nach Mylius ist negativ.

Der Körper löst sich in Bicarbonat und Soda nur in der Wärme. Die Lösung gibt beim Stehen ein Gelee und schließlich verfilzte Nadeln (Na-Salz). — In abs. Alkohol ist er ziemlich leicht löslich, mäßig leicht in Chloroform, in Tetrachloräthan und in Eisessig. Schwer löslich in Äther, Essigester, Wasser und Ligroin. Krystallisiert aus 60 proz. Essigsäure in feinen Prismen ohne Krystallessig und ist geschmacklos[1]).

---

[1]) H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 234 [1911].
[2]) S. B. Schryver Journ. of Physiol. **44**, 265 [1912].

Register.

A.

B.

C.

D.

E.

N.

O.

P.



Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

